

**Vergleichende Reaktivitätsstudien an analog
substituierten Zinkverbindungen in den
Oxidationsstufen +I und +II**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Raphaela Schäper

geboren in Essen

Fakultät für Chemie
der
Universität Duisburg-Essen

2014

Für Rosemarie und Gerhard Schäper

***"I have not failed. I've just
found 10,000 ways that won't work."***

Thomas A. Edison

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 2010 bis Februar 2014 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Stephan Schulz an der Fakultät für Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Stephan Schulz

2. Gutachter: Prof. Dr. Matthias Epple

Vorsitzender: Prof. Dr. Maik Walpuski

Tag der Disputation: 29.01.2015

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1	Zinkorganyle	1
1.2	Sandwich-artige Verbindungen des Zinks	5
1.2.1	Der Cp-Ligand und seine Derivate	5
1.2.2	Cp- und Cp*-substituierte Zinkverbindungen	10
2.	Ziel der Arbeit	17
3.	Ergebnisse und Diskussion	19
3.1	Synthese von <i>Lewis</i> -Säure-Base-Addukten	19
3.1.1	Theoretischer Hintergrund	19
3.1.2	Ergebnisse der Umsetzungen von Zinkorganylen mit Lewis-Basen	22
3.1.3	Versuche zur Synthese von basenstabilisierten $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Kationen	30
3.1.4	Zusammenfassung der Ergebnisse der Lewis-Säure-Base-Reaktionen	35
3.2	Ligandenaustauschreaktionen	36
3.2.1	Theoretischer Hintergrund	36
3.2.2	Ergebnisse der Ligandensubstitutionsreaktionen	40
3.2.3	Zusammenfassung der Ergebnisse der Substitutionsreaktionen	54
3.3	Insertionsreaktionen	56
3.3.1	Theoretischer Hintergrund	56
3.3.2	Ergebnisse der Insertionsreaktionen	59
3.3.3	Zusammenfassung der Ergebnisse der Insertionsreaktionen	68
3.4	Umsetzungen von subvalenten Zinkverbindungen mit Zintl-Anionen	69
3.4.1	Theoretischer Hintergrund	69
3.4.2	Ergebnisse der Umsetzungen mit Zintl-Anionen	75
3.4.3	Zusammenfassung der Reaktionen mit Zintl-Anionen	85
4.	Zusammenfassung	87
5.	Experimenteller Teil	91

5.1	Allgemeine Arbeitstechniken	91
5.2	Verwendete Chemikalien	91
5.3	Analytische Methoden	93
5.3.1	NMR-Spektroskopie	93
5.3.2	Infrarotspektroskopie	97
5.3.3	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	101
5.3.4	Elementaranalyse und Atomabsorptionsspektroskopie	104
5.3.5	Schmelzpunktbestimmung	104
5.4	Synthesen und Umsetzungen	105
5.4.1	Adduktbildung	105
5.4.2	Ligandensubstitutionsreaktionen	112
5.4.3	Insertionsreaktionen	117
5.4.4	Umsetzungen mit Zintl-Anionen	120
6.	Literaturverzeichnis	123
7.	Publikationsliste	133
8.	Danksagung	135
9.	Kristallographischer Anhang	137
9.1	$\text{Me}_2\text{Zn}(4\text{-tert-BuPy})_2$, 1	137
9.2	$\text{Cp}^*_2\text{Zn}(4\text{-tert-BuPy})_2$, 4	146
9.3	$[\text{OC}(\text{Me})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2]_2\text{Zn}$, 10	153
9.4	$[\text{HC}(\text{Ph}_2\text{PS})_2]_2\text{Zn}$, 12	161
9.5	$[\text{Zn}\{\text{OC}(\text{Cp}^*)\text{N}^i\text{Pr}\}_2]_2$, 14	168
9.6	$[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\{\text{Zn}[\text{trans-}\mu_2(\eta^3:\eta^3\text{-Ge}_9)]\}(\text{en})$, 16	182
9.7	$\text{K}_4[\text{ZnBi}_2](\text{NH}_3)_{12}$, 17	196
10.	Lebenslauf	205
11.	Erklärung	207

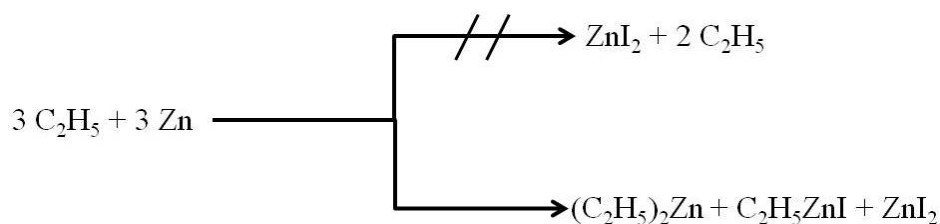
Abkürzungsverzeichnis

A	Alkali-Metall	Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
Å	Angström (10^{-10} m)	MOCVD	Metal organic chemical vapor deposition
Ad	Adamantyl	nacnac	<i>N</i> -Acetyl- <i>N</i> -Acetyl
AT	Aminotropon	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ATI	(Aminotropon)imin	NPA	Natural Population Analysis
ATR	attenuated total reflection	<i>o</i>	<i>ortho</i>
br	broad signal	<i>p</i>	<i>para</i>
^{tert} Bu	<i>tert</i> -Butyl	PABOON	Population Analysis based on Occupation Numbers
4- <i>tert</i> -BuPy	4- <i>tert</i> -Butylpyridin	Ph	Phenyl
bzw.	beziehungsweise	ppm	parts per million
ccd	charge coupled device	^{iso} Pr	<i>iso</i> -Propyl
Cp	Cyclopentadienyl	q	Quartett
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	quint	Quintett
D	Donor-Ligand	R	Rest (organisch)
d	Dublett	s	Singulett
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl	sept	Septett
dmap	4-Dimethylaminopyridin	t	Triplett
E	Element	TMS	Trimethylsilyl bzw. Tetramethylsilan
en	Ethylendiamin	TP ^{Me2}	Tris(3,5-dimethylpyrazolyl)-hydridoborat
Et	Ethyl	u.a.	unter anderem
Fa.	Firma	vgl.	vergleiche
FT	Fourier-Transformation	WCA	weakly coordinating anion
ggf.	gegebenenfalls	X	Halogenid-Rest
h	Stunde	z.B.	zum Beispiel
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital		
IR	Infrarot		
L	Ligand		
M	Metall		
m	Multiplett		
<i>m</i>	<i>meta</i>		
mbar	Millibar (100 Pa)		
Me	Methyl		

1. Einleitung

1.1 Zinkorganyle

Zinkorganyle des Typs ZnR_2 (R = Alkyl- bzw. Aryl-Rest) gehören zur Gruppe der Metallorganyle, die durch mindestens eine im Molekül enthaltene direkte Metall-Kohlenstoff-Bindung charakterisiert sind. Die ersten bekannten metallorganischen Zinkverbindungen ZnMe_2 (Me = Methyl) und ZnEt_2 (Et = Ethyl) wurden 1849 eher zufällig von *Edward Frankland* gefunden. Bei Versuchen zur Synthese stabiler, organischer Radikale über das Direktverfahren aus Organylhalogeniden und Zink gelang *Frankland* die Darstellung und Isolierung der entsprechenden Dialkylzinkverbindungen (Schema 1).^[1,2]



Schema 1: Erstmalige Synthese von Et_2Zn durch das Direktverfahren.^[1]

Obwohl es sich bei beiden Verbindungen um heftig mit Wasser reagierende, stark pyrophore Substanzen handelt, gelang es ihm ZnMe_2 und ZnEt_2 , dank seiner für die damalige Zeit besonders ausgereiften Schutzgastechnik, in reiner Form als farblose Flüssigkeiten zu isolieren.^[3] Wie beeindruckend diese Leistung ist, wird durch die Tatsache verdeutlicht, dass die Festkörperstrukturen von ZnMe_2 und ZnEt_2 trotz intensiver Untersuchungen erst kürzlich von *Jones et al.* bestimmt werden konnten (Abbildung 1).^[4]

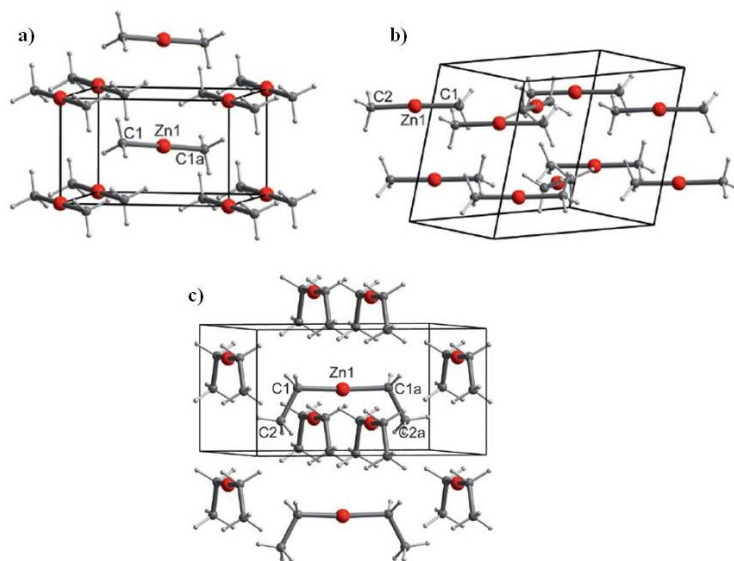


Abbildung 1: Festkörperstrukturen von Me_2Zn und Et_2Zn : a) $\alpha\text{-Me}_2\text{Zn}$, Hochtemperatur-Phase; b) $\beta\text{-Me}_2\text{Zn}$, Tieftemperatur-Phase; c) Et_2Zn .^[4]

Binäre Zinkorganyle ZnR_2 treten in der Regel als linear gebaute Monomere auf. Eine Ausnahme bilden die Zinkacetylide $\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$, die im Festkörper eine polymere Struktur ausbilden, in der jedes Zinkatom tetraedisch von vier Acetylid-Resten umgeben ist. Der Austausch eines Restes R gegen beispielsweise ein Halogenid-Anion X, aber auch die Koordination eines Donor-Moleküls D bewirken ebenfalls eine Änderung des molekularen Aufbaus (Abbildung 2).

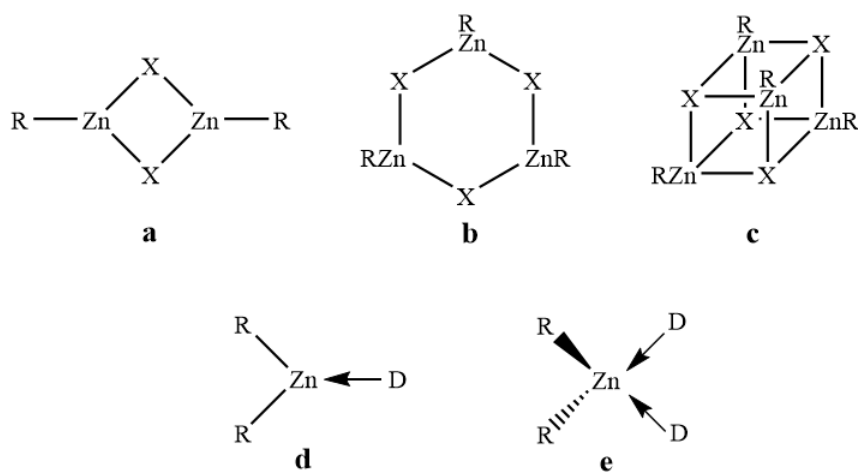
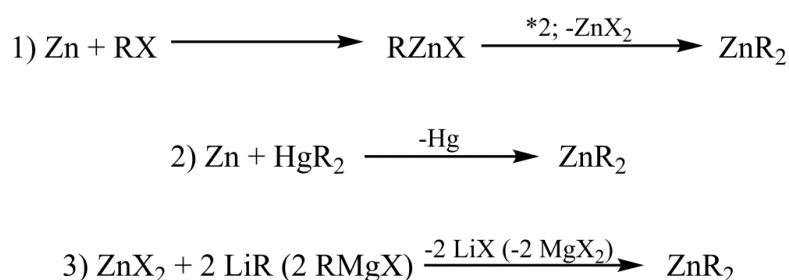


Abbildung 2: Mögliche Molekülstrukturen von Verbindungen des Typs RZnX (a - c) und R_2ZnD (d) bzw. R_2ZnD_2 (e).^[5]

In Abhängigkeit vom Alkyl- oder Arylrest handelt es sich bei Zinkorganyle um niedrigsiedende Flüssigkeiten bzw. niedrigschmelzende Feststoffe, die eine hohe Löslichkeit in organischen Solventien aufweisen und vergleichsweise thermostabil und lichtbeständig sind. Im Gegensatz hierzu steht die bereits angesprochene hohe Reaktivität gegenüber Sauerstoff und Wasser, die vor allem bei Zinkorganyle mit kleineren Resten R zu beobachten ist.^[5]

Neben dem bereits von *Frankland* angewandten Direktverfahren lassen sich Verbindungen des Typs ZnR_2 auch durch die Reaktion von Zink mit Quecksilberorganyle (Transmetallierung) oder über eine Metathese-Reaktion durch die Umsetzung von Zinkhalogeniden mit Lithiumorganyle bzw. Grignard-Verbindungen synthetisieren (Schema 2).^[1,5]

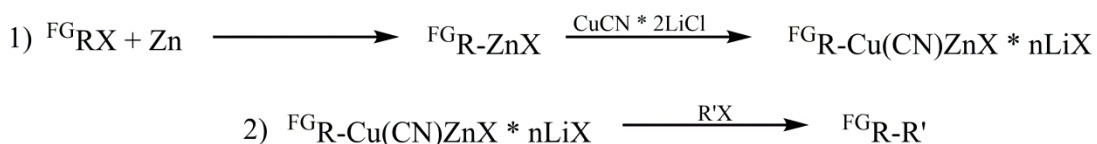


Schema 2: Synthese von Zinkorganyle ZnR_2 ; 1) Direktverfahren, 2) Transmetallierung, 3) Metathese.^[1,5]

Zinkdiorganyle ähneln in ihrem chemischen Verhalten grundsätzlich den entsprechenden Lithium- und Magnesiumorganyle und werden daher wie Verbindungen des Typs LiR bzw. MgR_2 ebenfalls häufig als Alkylierungsmittel verwendet. Auf Grund des erhöhten Kovalenzgrades der Zn-C-Bindung und der vergleichsweise geringeren *Lewis*-Acidität der Zn(II)-Atome werden sie jedoch vor allem in solchen Reaktionen eingesetzt, in denen besonders milde, nichtbasische Bedingungen erforderlich sind.^[5] Die verminderte Reaktivität der Zinkorganyle wird hierbei durch die hohe Selektivität aufgewogen. So wurden Verbindungen des Typs ZnR_2 bereits in zahlreichen Alkylierungsreaktionen eingesetzt, die hochgradig enantioselektiv verlaufen.^[6]

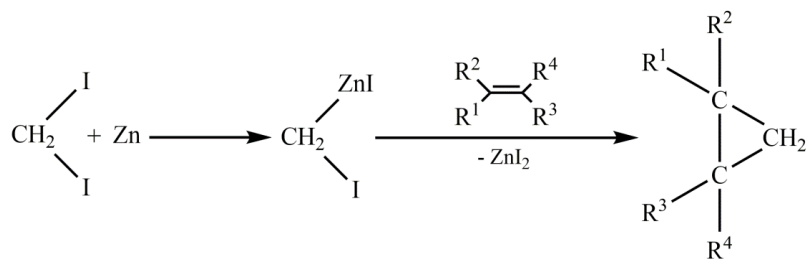
Ein weiterer Vorteil der Verbindungsklasse der Organozinkverbindungen für ihren Einsatz in der organischen Synthese ist ihre hohe Toleranz gegenüber einer Vielzahl

von funktionellen Gruppen. Auf diese Weise wird der präparativ aufwendige Einsatz von Schutzgruppen und Maskierungstechniken durch den Austausch von Lithium- oder Magnesiumorganylen gegen entsprechende Zinkverbindungen bei der C-C-Bindungsknüpfung unnötig. Die geringere Reaktivität der Zinkorganyle kann hierbei durch verschiedene Mechanismen, wie z.B. Komplexbildung oder Transmetallierung, gesteigert werden. So wird beim *Knochel*-Verfahren ein im ersten Schritt mit der transferierbaren Gruppe $^{\text{FG}}\text{R}$ ($^{\text{FG}}\text{R}$ = Alkyl- oder Aryl-Rest mit funktioneller Gruppe) funktionalisiertes Zinkorganyl anschließend zu einem Heterocuprat umgesetzt, das schließlich mit einem Organylhalogenid $\text{R}'\text{X}$ zum gewünschten Produkt reagiert (Schema 3).^[1]



Schema 3: C-C-Verknüpfung nach dem *Knochel*-Verfahren unter Verwendung von Zinkorganylen.^[1]

Des Weiteren spielen die sogenannten Organozinkcarbenoide eine wichtige Rolle bei der *Simmons-Smith*-Reaktion, die der Bildung von Cyclopropanen dient. Bei dieser Reaktion wird zunächst das verhältnismäßig stabile Carbenoid gebildet, dessen Methylengruppe in einem zweiten Schritt an die Doppelbindung eines ungesättigten organischen Substrats unter Bildung des entsprechenden Cyclopropanes und eines Zinkhalogenids addiert.^[5]



Schema 4: Cyclopropanierung nach *Simmons-Smith*.^[1]

1.2 Sandwich-artige Verbindungen des Zinks

1.2.1 Der Cp-Ligand und seine Derivate

Obwohl der erste literaturbekannte Cyclopentadienyl-Komplex (Cp) Cyclopentadienylkalium bereits 1901 von *J. Thiele* synthetisiert wurde,^[7] rückten die Cp-Organyle erst 1957 durch die Synthese der Verbindung Bis(η^5 -cyclopentadienyl)eisen, besser bekannt als Ferrocen, in den Mittelpunkt des Forschungsinteresses der metallorganischen Chemie.^[8] Während es sich bei CpK um eine sogenannte Halbsandwich-Verbindung handelt,^[9] gehört das Cp_2Fe zur Gruppe der regulären Metallocene, einer Untergruppe der Sandwich-Verbindungen¹, in denen das zentrale Metall-Atom axialsymmetrisch zwischen zwei Cyclopentadienyl-Liganden liegt (Abbildung 3).^[10]

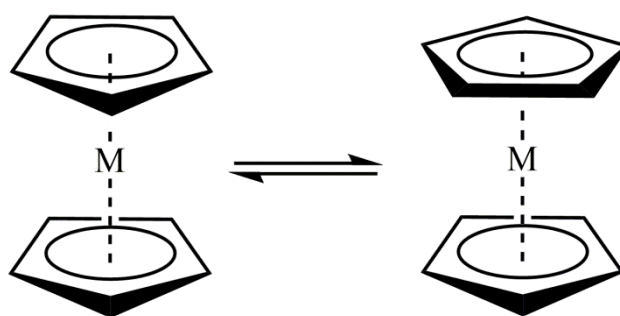


Abbildung 3: Konformere regulärer Metallocene: links) ekliptische Konformation; rechts) gestaffelte Konformation.

Der Cyclopentadienyl-Ligand, der durch einfache Deprotonierung der Stammverbindung Cyclopentadien (C_5H_6 , CpH) erhalten wird (Abbildung 4), gehört zu den am weitesten verbreiteten Liganden in der metallorganischen Chemie.

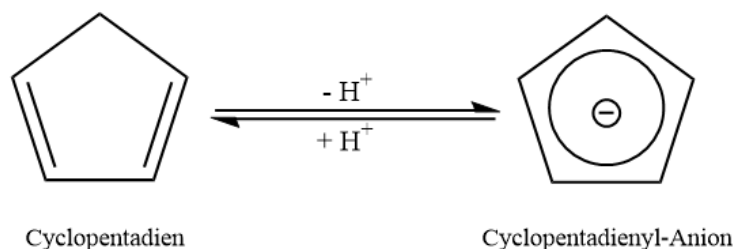


Abbildung 4: Schematische Darstellung des reversiblen Übergangs von CpH zu Cp^- .

¹ Verbindungen, die durch zwei planparallele, zyklische, organische Liganden charakterisiert sind

Eine Besonderheit des Cp-Liganden ist die Bindungs- und Strukturvielfalt, die bei Cp-Komplexen beobachtet werden kann. Neben den regulären Sandwich-Verbindungen ist heutzutage eine Vielzahl von Komplexen bekannt, in denen es zur Abweichung von dieser Struktur kommt.^[11,12] Diese Strukturabweichungen können sich in einer Abwinkelung der M-Cp-Bindungen, aber auch in der Einbettung mehrerer Metall-Atome in den Komplex (multinukleare Sandwich-Verbindungen) ausdrücken. Ebenso ist die Bildung von Sandwich-Verbindungen, in denen die Anzahl der Cp-Ringe von zwei abweicht, möglich (z.B. Halbsandwich-, Tripeldecker-Sandwich-, Multidecker-Sandwich-, Polydecker-Sandwich- und Supersandwich-Verbindungen) bzw. eine Kombination aus mehreren der genannten Aspekte (Abbildung 5).^[11,12]

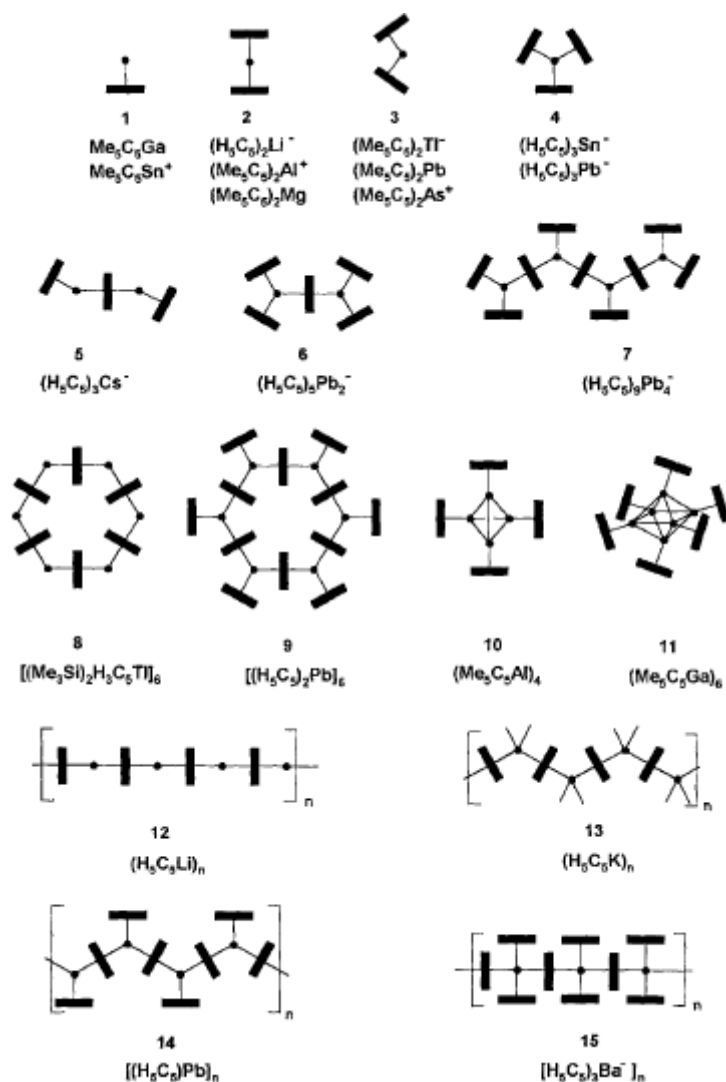


Abbildung 5: Schematische Darstellung über mögliche Strukturen von Cp-Verbindungen mit angegebenen Beispielen.^[11]

Ein weiterer Grund für die Strukturvielfalt liegt in der flexiblen Haptizität der Cp-Liganden. In einem Komplex kann der Cp-Ring über ein oder mehrere Kohlenstoffatome an das zentrale Metallatom binden (Abbildung 6). Neben der variablen Anzahl von Koordinationsstellen, die durch den Cp-Liganden am Zentralatom besetzt werden können, sorgt diese Bindungsvielfalt vor allem auch für eine elektronische Flexibilität. So ist der Cyclopentadienyl-Ring in Abhängigkeit vom Koordinationsmodus in der Lage eine unterschiedliche Anzahl an Elektronen zur Verfügung zu stellen.

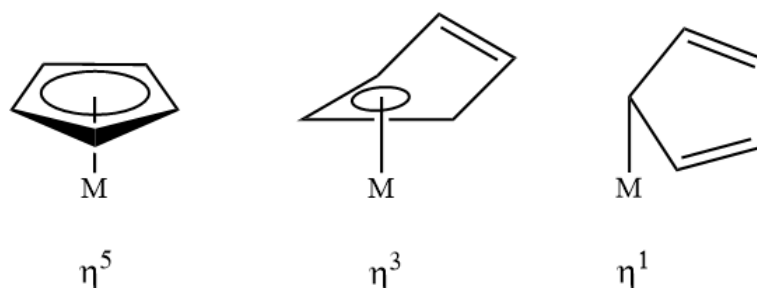


Abbildung 6: Verschiedene Bindungsmöglichkeiten in Cp-Komplexen.

Im gängigsten Modus binden alle fünf Kohlenstoffatome des aromatischen Ringsystems kovalent an das Zentralatom (η^5). Seltener findet man η^3 -gebundene Cp-Reste, in denen die drei koordinierenden Kohlenstoffatome mit einem Allyl-Anion verglichen werden können, wohingegen die nicht an der Bindung beteiligten Kohlenstoffatome als Alken beschrieben werden. Selten finden sich auch Cp-Liganden, die η^2 über eine Kante des aromatischen Ringes an das Zentralatom binden. Desweiteren besteht die Möglichkeit, dass der Cp-Ring η^1 über lediglich ein Ringatom an das Metallatom gebunden ist, wobei in diesen Fällen in Abhängigkeit vom Zentralatom eine σ - oder π -Bindung vorliegen kann.^[1,13]

Die Struktur von Sandwich-Verbindungen, d.h. die Anzahl und Koordinationsmodi der Cp-Liganden, wird hierbei maßgeblich von verschiedenen Faktoren beeinflusst, die die elektronische Struktur des Komplexes bedingen, also z.B. von dem Atomradius, dem Ionisierungspotential und der Elektronenaffinität des Zentralatoms. So beobachtet man in der Festkörperstruktur von CpK starke *side-on*-Kontakte der Kalium-Kationen zu Cp-Ringen benachbarter Superdecker-Stapel, die zu einer

zickzack-Verzerrung der polymeren CpK-Stränge führen (Abbildung 7). Diese *side-on*-Kontakte, durch die die Koordinationszahl am Kalium-Kation zusätzlich erhöht wird, entstehen durch induzierte Dipolwechselwirkungen, die sich auf die polarisierende Wirkung des Metall-Kations und die gute Polarisierbarkeit des Cp-Liganden zurückführen lassen.

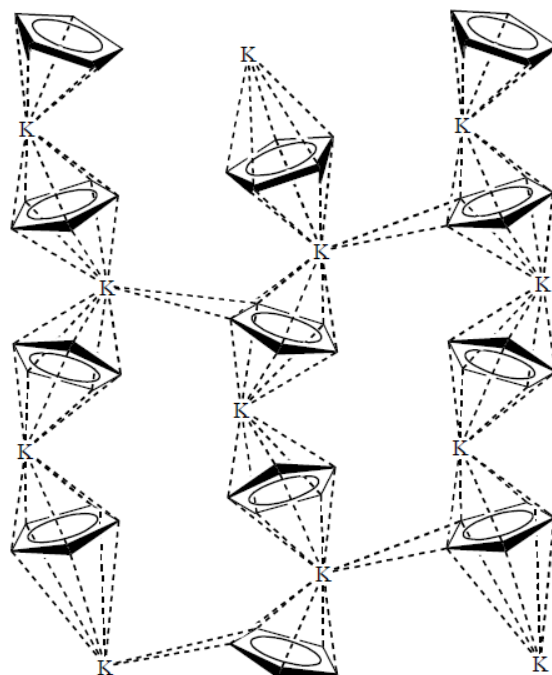


Abbildung 7: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von CpK.^[14]

Harder et al. konnten durch theoretische Rechnungen zeigen, dass in der Verbindung des leichteren und kleineren Homologen Lithium neben der reinen η^5 -Koordination, die sich als *face-on*-Kontakt zwischen dem Lithium-Kation und dem Cp-Anion beschreiben lässt, ebenfalls *side-on*-Kontakte möglich sind (Abbildung 8).^[15]

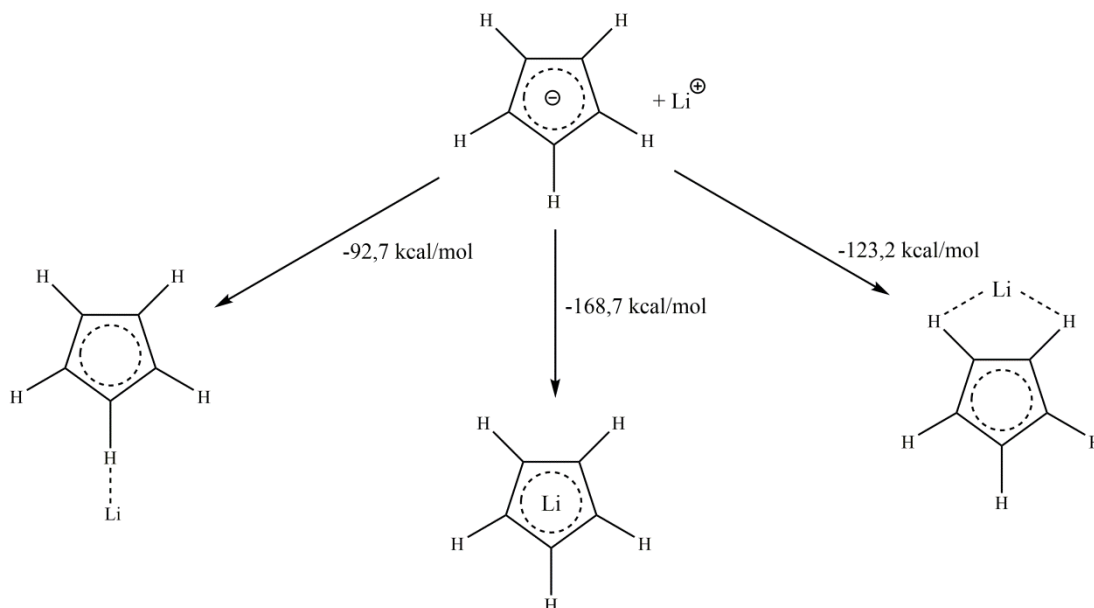


Abbildung 8: Ergebnisse der theoretischen Studien zu möglichen Kontakten im CpLi: links) *side-on*, η^1 ; Mitte) *face-on*, η^5 ; rechts) *side-on*, η^2 .^[15]

Tatsächlich lassen sich in der Festkörperstruktur, vermutlich auf Grund des kleineren Ionenradius, lediglich die *face-on*-Kontakte beobachten, die zu einer η^5 -Koordination der Lithium-Kationen zu jeweils zwei Cp-Ringen und somit zum Aufbau einer linearen Superdecker-Struktur führen (Abbildung 9).

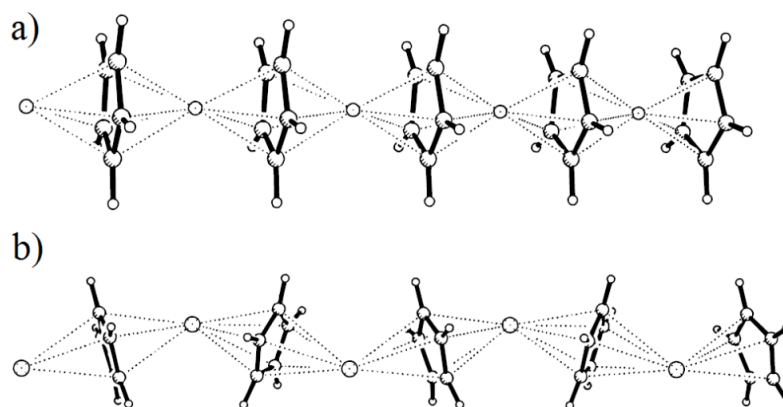


Abbildung 9: Vergleich der Festkörperstrukturen von a) CpLi und b) CpK.^[9]

Trotz der enormen Vielzahl an Verbindungen, die seit der Entdeckung des Ferrocens mit Hilfe des Cp-Liganden synthetisiert werden konnten, ist es in verschiedenen Fällen notwendig, eine modifizierte Form des Cyclopentadienyl-Ringes zu verwenden. Durch die Substitution der Protonen durch sterisch anspruchsvollere Reste (z.B. Methyl-, Ethyl-, TMS- oder Phenyl-Gruppen) können verschiedene Variationen des Cp-Grundgerüsts hergestellt werden, die sich in ihren elektronischen und sterischen Eigenschaften stark von der unsubstituierten Variante unterscheiden. Besonders bewährt hat sich hierbei der Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand (C_5Me_5^- , Cp^*), in dem alle Ring-Protonen gegen Methyl-Gruppen ausgetauscht wurden.

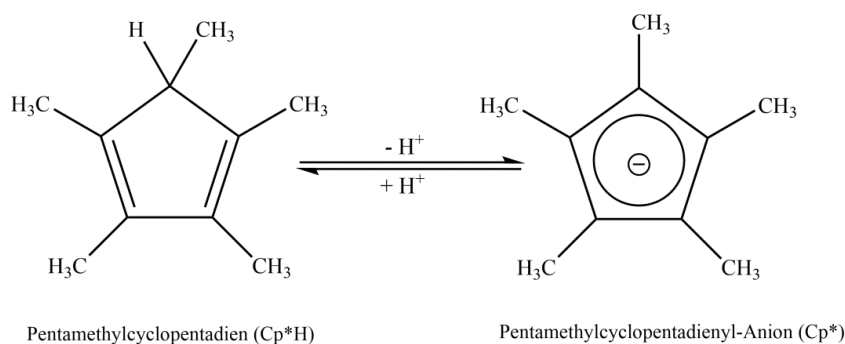


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Übergangs zwischen Cp^*H und dem monoanionischen Cp^* -Liganden.

Durch den Austausch der Protonen gegen CH_3 -Gruppen können thermisch stabile Komplexe mit Zentralatomen in ungewöhnlichen Oxidationsstufen oder auch monomere Einheiten von sandwichartigen Verbindungen stabilisiert und isoliert werden, die sonst in Multi-, Poly- oder Superdecker-Stapeln auftreten.^[1]

1.2.2 *Cp- und Cp^* -substituierte Zinkverbindungen*

Über die Herstellung der ersten Sandwich-Verbindungen des Zinks, das Zinkocen (Cp_2Zn), wurde bereits 1965 berichtet.^[16] Sie erfolgte durch die Umsetzung von Zink-Halogeniden mit CpNa in einer Metathese-Reaktion.^[17] Obwohl es bereits früh verschiedenste Vermutungen zur Festkörperstruktur von Bis(cyclopentadienyl)zink gab, konnte die tatsächliche Molekülstruktur erst zwanzig Jahre nach der ersten

gelungenen Synthese bestimmt werden. *Boersma* et al. konnten 1985 zeigen, dass die bis dahin gemachte Annahme es handle sich um eine Verbindung des Typs $(\eta^1\text{-Cp})_2\text{Zn}$, nicht zutreffend ist. Vielmehr bildet Cp_2Zn im Festkörper polymere Ketten, in denen die Zink-Atome durch verbrückende Cp-Einheiten miteinander verknüpft werden und zusätzlich an einen weiteren terminalen Cp-Ring gebunden sind (Abbildung 11).^[18] Die Wechselwirkungen der Zink-Atome mit den verschiedenen Cp-Liganden lassen sich hierbei, ähnlich wie in dem heteroleptischen Komplex CpZnMe ,^[19] am besten als $\eta^{2.5}$ -Kontakte beschreiben.

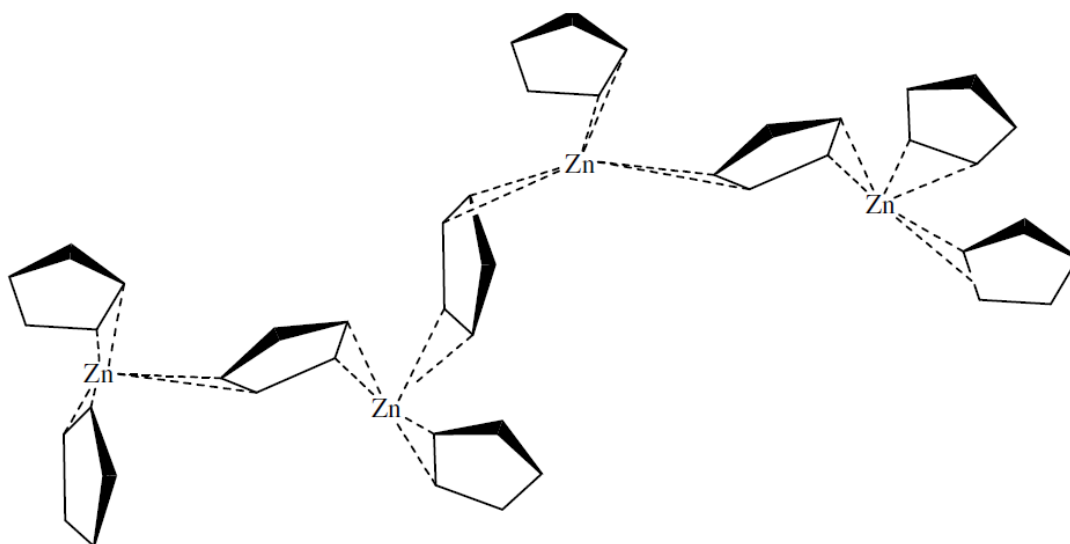


Abbildung 11: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von Cp_2Zn .^[18,20]

Nur kurze Zeit später gelang *J. Boersma* in Zusammenarbeit mit *Haaland* et al. ebenfalls die Synthese und Strukturaufklärung der verwandten Verbindung Decamethylzinkocen, Cp^*_2Zn .^[21,22] Der Austausch der Protonen gegen Methylgruppen an den Ring-Kohlenstoffatomen der Cp-Liganden führt zum Aufbrechen der polymeren Ketten in der Festkörperstruktur. Stattdessen findet man monomere Decamethylzinkocen-Einheiten, die eine sogenannte *slipped-sandwich*-Struktur aufweisen, in der ein Cp^* -Rest η^1 und der zweite Cp^* -Ligand η^5 an das Zink-Atom gebunden ist (Abbildung 12).

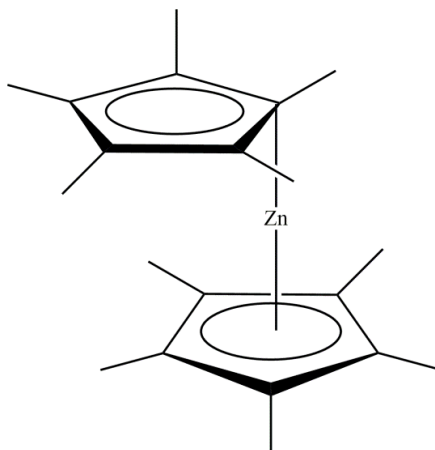


Abbildung 12: Molekülstruktur von Cp^*_2Zn .

Durch die 2σ -Elektronen des η^1 -gebundenen Rings und die 6π -Elektronen des η^5 -gebundenen Cp^* -Liganden wird zusammen mit den 10 d-Elektronen des Zn^{2+} -Kations ein Komplex gebildet, der die 18 Valenzelektronenregel erfüllt und somit thermodynamisch besonders stabil ist.

Theoretische Rechnungen und röntgenstrukturanalytische Untersuchungen haben gezeigt, dass ähnliche Bindungsverhältnisse auch in den sandwich-artigen Zinkverbindungen der sterisch anspruchsvolleren Cp -Derivate, wie z.B. $(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)^-$ oder $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Ph})^-$, vorliegen.^[21,22]

Auch in der Tripel-Decker-Struktur des Monokations $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+$, das 2011 erstmals von *Braun* et al. publiziert wurde, finden sich diese Bindungselemente wieder.^[23] Als zentrales Element dieser Verbindung findet sich ein verbrückender Cp^* -Rest, der jeweils η^1 an zwei Zink-Atome gebunden ist. Diese binden jeweils η^5 an einen weiteren terminalen Cp^* -Ring (Abbildung 13). Umsetzungen des Tripel-Decker-Komplexes mit *P,N*-chelatisierenden Liganden verlaufen unter Abspaltung von Decamethylzinkocen und unter Bildung heteroleptischer, monokationischer Cp^* -Komplexe, in denen der Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand η^2/η^3 an das Zink-Atom bindet, welches nun zusätzlich durch die Phosphor- und Stickstoff-Atome des Chelatliganden koordiniert wird.^[23]

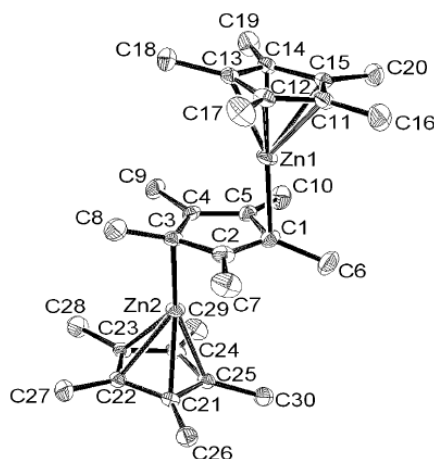
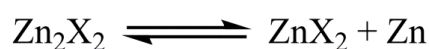


Abbildung 13: Molekülstruktur des $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+$ -Kations.^[23]

Im Gegensatz zu den anderen beiden Elementen der Gruppe 12, von denen man bereits seit langem stabile Verbindungen mit direkten Hg- bzw. Cd-Bindungen kennt,^[24] war dies für das Element Zink lange Zeit fraglich, da die Stabilität der formalen Oxidationsstufe +I vom Quecksilber über das Cadmium zum Zink hin stark abnimmt.

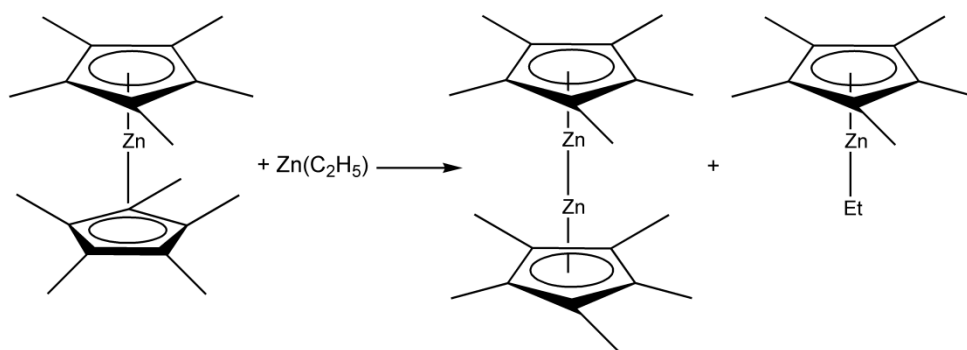
Dennoch gab es bereits seit den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts Hinweise auf das Vorkommen von Zn(I)-Verbindungen. 1967 führte *D. H. Kerridge* Untersuchungen zur Löslichkeit von metallischem Zink in geschmolzenem ZnCl_2 bei Temperaturen zwischen 500 °C und 700 °C durch. Schnelles Einfrieren der Schmelze brachte ein gelbes Glas hervor, in dem mittels UV/VIS- sowie Raman-spektroskopischer Untersuchungen die reduzierte Zinkspezies Zn_2^{2+} in Form von Zn_2Cl_2 nachgewiesen werden konnte.^[25] Tatsächlich belegten verschiedene theoretische Studien, die in den folgenden Jahrzehnten angestellt wurden, die Stabilität von Verbindungen des Typs Zn_2X_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{H}$) zumindest in der Gasphase.^[26] Für die kondensierte Phase wurde jedoch weiterhin angenommen, dass das Gleichgewicht der entsprechenden Disproportionierungsreaktion stark auf die rechte Seite verschoben ist (Schema 5).



Schema 5: Disproportionierungsreaktion für Verbindungen des Typs Zn_2X_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{H}$).

Entgegen dieser theoretischen Rechnung gelang es *Andrews* et al. 2004 das in Matrixisolationsexperimenten verschiedene Zinkhydride zu erhalten, darunter das Dizinkhydrid Zn_2H_2 , das durch die Reaktion von laserabgetragenen Zinkatomen mit molekularem Wasserstoff bei 4.5 K entstehen kann.^[27]

Wie effizient sich auch ungewöhnliche Oxidationsstufen, wie z.B. Zn^{I} , mit Hilfe des Cp^* -Liganden stabilisieren lassen, konnte durch *Carmona* et al. 2004 demonstriert werden. Bei Versuchen Cp^*_2Zn und Et_2Zn quantitativ in den heteroleptischen Halb-Sandwich-Komplex Cp^*ZnEt zu überführen, konnte mit dem Komplex Decamethyldizinkocen, Cp^*_2Zn_2 , erstmalig eine molekulare stabile $\text{Zn}(\text{I})$ -Verbindung mit einer Zn-Zn-Bindung isoliert und durch Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse strukturell charakterisiert werden (Schema 6).^[28]



Schema 6: Erste Synthese von Cp^*_2Zn_2 .

Theoretische Studien zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus geben Hinweise darauf, dass es zu einer homolytischen Dissoziation des Edukts Cp^*_2Zn unter Bildung der Fragmente $\text{Zn}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)^{\bullet}$ und $(\text{C}_5\text{Me}_5)^{\bullet}$ kommt. Die Bildung der niedervalenten Zink-Spezies erfolgt danach unter Rekombination zweier $\text{Zn}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)^{\bullet}$ -Fragmente, wobei eine Energie von 46.5 kcal/mol frei wird.^[29]

Im Gegensatz zur Zn^{2+} -Spezies Cp^*_2Zn sind in der niedervalenten Verbindung Cp^*_2Zn_2 beide Cp^* -Liganden η^5 mit einem $\text{Zn-Cp}^*_{\text{zentroid}}$ -Abstand von 2.04 Å an jeweils ein Zink-Atom der zentralen $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Einheit gebunden. Die Zn-Zn-Bindung hat eine Länge von ca. 2.305 Å und ist somit deutlich kürzer als die Summe zweier Kovalenzradien des Zinks (2.44 - 2.50 Å),^[30,31] sowie um etwa 0.1 - 0.15 Å kleiner

als Zn-Zn-Abstände, die in Hydrid-verbrückten Spezies $[\{\text{ZnL}\}_2(\mu\text{-H})_2]$ ($\text{L} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)_2$, $\{\text{XylNMeC}\}_2\text{CH}$) gefunden wurden, aber in guter Übereinstimmung mit berechneten Werten.^[32–34] Der Zn-Zn-Cp^{*}_{zentroid}-Winkel beträgt 177.4° , wodurch sich eine nahezu lineare Anordnung zwischen den Cp^{*}-Resten und den Zinkatomen im Molekül ergibt. Die parallele Anordnung der Pentamethylcyclopentadienyl-Ringe mit einem Abstand zueinander von ca. 6.04 \AA bedingt eine ekliptische Geometrie, durch die die sterischen Wechselwirkungen zwischen den Ringsubstituenten auf ein Mindestmaß reduziert werden können.^[35]

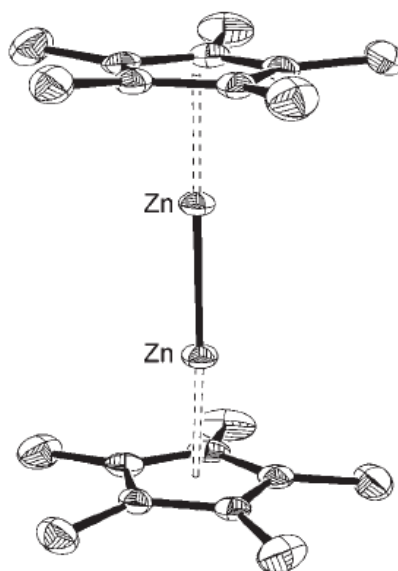


Abbildung 14: Molekülstruktur von Decamethyldizinkocen.^[35]

Verschiedene theoretische Studien sollten helfen, die Natur der Wechselwirkung bzw. die Art der bis dahin vollkommen unbekannten Zn-Zn-Bindung besser zu verstehen.^[36,37,38,39] Früheren MO-Analysen von Hauptgruppenmetallocenen mit einer Halbsandwichstruktur des Typs $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ zufolge, bestehen die Grenzorbitale des neutralen Fragments $[\text{Zn}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$ aus einem einfach besetzten HOMO, das aus einer antibindenden Kombination des a_1 -Orbitals mit den s- und p_z -Orbitalen des Zinks entsteht, sowie einem Paar von entarteten Orbitalen, die wiederum aus einer Kombination von e_1 und den $p_{x,y}$ -Orbitalen des Zinks gebildet werden.^[1,40] Die Zn-Zn-Bindung resultiert demnach aus der Wechselwirkung von

zwei einfach besetzten HOMOs zweier $[\text{Zn}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$ -Fragmente, was sich mit den mechanistischen Studien von Wang et al. deckt.^[29,36]

Diese Annahme konnte durch unterschiedliche DFT-Rechnungen bestätigt werden, wobei sich gezeigt hat, dass vor allem das HOMO-4 für die bindende Wechselwirkung zwischen den beiden Zinkatomen verantwortlich ist, an der zu 96 % die 4s-Orbitale der Zinkatome beteiligt sind.^[36]

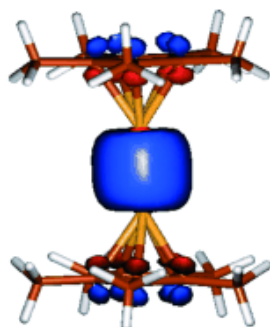


Abbildung 15: Schematische Darstellung des HOMO-4, das für die Zn-Zn-Bindung in Cp^*_2Zn_2 verantwortlich ist.^[35]

Der Bindungsindex nach Wiberg nimmt in Abhängigkeit von der Rechenmethode Werte zwischen 0.704 und 0.842 ein, spricht aber in allen Fällen für eine Einfachbindung zwischen den beiden Metallatomen.^[34,38] Während die Zn-Zn-Bindung in Cp^*_2Zn_2 NBO-Analysen zu Folge eher kovalenten Charakter hat, ist die Wechselwirkung zwischen der zentralen $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Einheit und den negativ geladenen C_5Me_5^- -Ringen ionischer Natur.

Tian und Fang et al. führten weiterhin Untersuchungen zur Aromatizität der Cp^* -Reste in verschiedenen Zink-Komplexen, u.a. Cp^*_2Zn_2 , durch. Die Tatsache, dass die CC-Bindungsabstände innerhalb der Ringe im Cp^*_2Zn_2 im Vergleich zum freien Liganden zwar etwas größer sind, sich jedoch untereinander nicht unterscheiden, wird als Hinweis für die bestehendbleibende geometrische Aromatizität der Cp^* -Liganden aufgefasst.^[34]

2. Ziel der Arbeit

In den in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Reaktivitätsstudien an Cp*-substituierten Zinkverbindungen sollte vor allem der Einfluss der Oxidationsstufe der Zinkatome auf die Reaktivität untersucht werden. Um eine möglichst hohe Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, sollten sich die untersuchten Verbindungen möglichst nur in diesem Punkt unterscheiden. Aus diesem Grund wurden der Komplex Decamethylzinkocen, in dem das Zink in der üblichen Oxidationsstufe +II vorkommt, sowie die analog substituierte niedervalente Verbindung Cp*₂Zn₂, in denen die beiden Zinkatome die formale Oxidationszahl +I tragen, als Ausgangsverbindungen für die Untersuchungen ausgewählt.

Vor den eigentlichen Reaktivitätsstudien wurde eine Analyse der Strukturelemente der beiden Zinkkomplexe und den daraus resultierenden möglichen Reaktionswegen durchgeführt (Abbildung 16).

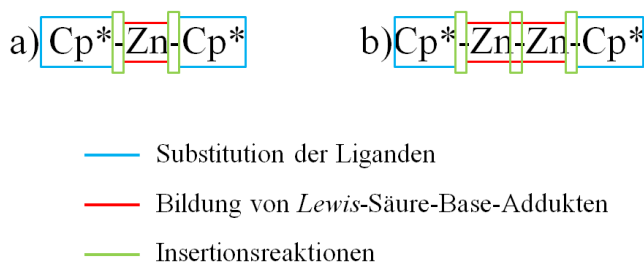


Abbildung 16: Schematische Darstellung der reaktiven Zentren von a) Cp*₂Zn und b) Cp*₂Zn₂ und die daraus resultierenden möglichen Reaktionswege

Da es sich bei den niedervalenten Organozinkverbindungen um eine vergleichsweise junge Verbindungsklasse handelt und somit noch nicht viel über die Reaktivität dieser Komplexe bekannt ist, wurden ausgewählte Reaktionen nicht nur mit Cp*₂Zn₂, sondern auch mit Mesnacnac₂Zn₂² als Ausgangsverbindung durchgeführt. Die sterisch anspruchsvolleren Liganden und die damit einhergehende gesteigerte thermische Stabilität dieses Komplexes sollten es ermöglichen, die Reaktionsparameter während der Untersuchungen über einen größeren Bereich (z.B. T > 0°C) variieren zu können.

² Mesnacnac = [HC{C(Me)N(2,4,6-Me₃C₆H₂)}₂]

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese von *Lewis*-Säure-Base-Addukten

3.1.1 Theoretischer Hintergrund

Entsprechend der *Lewis*-sauen Eigenschaften von Zinkatomen in Metallorganylanen können diese Verbindungen mit *Lewis*-Basen stabile Donor-Akzeptor-Komplexe bilden. Nachdem die Verbindung Dimethylzink bereits als erste metallorganische Zinkverbindung in die Literatur einging,^[1,3] bildete ZnMe_2 ebenfalls den Grundbaustein für die ersten literaturbekannten Säure-Base-Addukte.^[41]

Seit diesen ersten Entdeckungen von *J. Thiele* in den Jahren 1962 - 1963 konnten eine Vielzahl weiterer Addukte auf Basis von Zink-Alkylen oder -Arylen mit unterschiedlichsten *Lewis*-Basen synthetisiert werden. Neben den unterschiedlichen Atomen, die in einem Molekül koordinierend wirksam werden können,^[42–44] haben vor allem die Anzahl, die Struktur und Dentizität der σ -Donor-Moleküle einen großen Einfluss auf die Geometrie der entstehenden *Lewis*-Säure-Base-Addukte. So befinden sich die zentralen Zinkatome häufig in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationssphäre, die durch zwei Alkyl- oder Aryl-Reste R und ein bzw. zwei Donormoleküle D aufgespannt wird (Abbildung 17; a) und b)).^[45,46,47] In Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der verschiedenen Liganden und Reste, die an das Zinkatom gebunden sind, kann es in einigen Fällen auch zu einer trigonal-planaren Koordination am Metallzentrum kommen (Abbildung 17; c)).^[48]

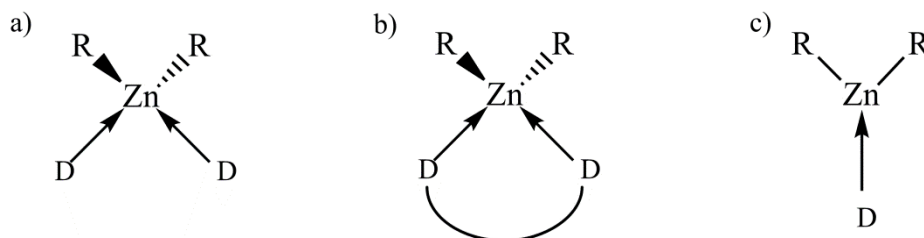
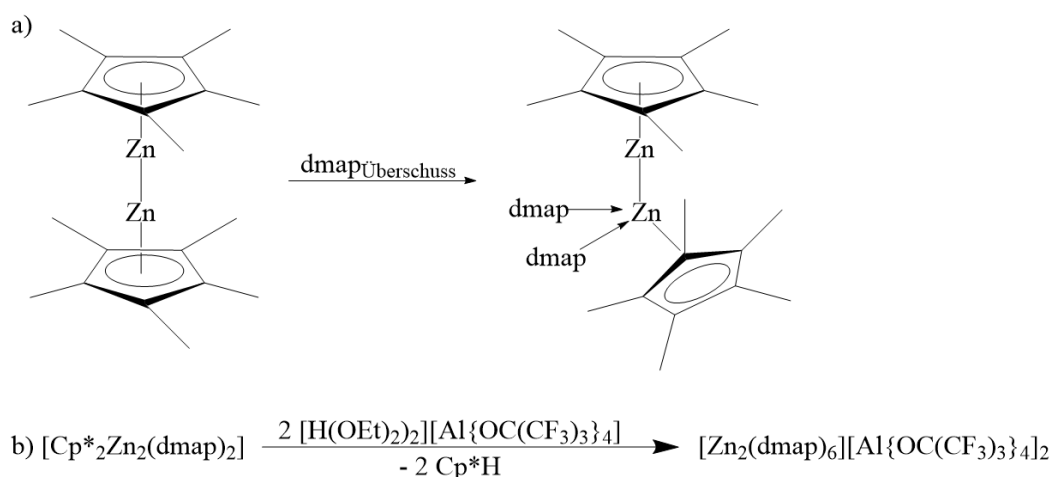


Abbildung 17: Gängige Koordinationsmodi von Addukten des Typs a) R_2ZnD_2 ; b) und c) R_2ZnD .

Neben der Anwendung von Organozink-basierten *Lewis*-Säure-Base-Addukten im Bereich der MOCVD (engl. *metal organic chemical vapor deposition*)^[42,44,45,49] oder zur Aktivierung von kleinen Molekülen wie O_2 ,^[50] ist die Bildung von solchen

Addukten eine bekannte Strategie im Bereich der präparativen, metallorganischen Synthese zur Stabilisierung von reaktiven oder kinetisch labilen Verbindungen. So gelang es *Schulz et al.* 2009 nach diesem Prinzip zunächst eine basenstabilisierte Variante des Decamethyldizinkocens zu synthetisieren, die eine deutlich verbesserte Thermostabilität im Gegensatz zum basenfreien Komplex aufwies ($T_{\text{Dispr.}} > 0^\circ\text{C}$),^[51] und diese in einer Folgereaktion zum ersten bekannten $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Dikation umzusetzen (Schema 7).^[52]



Schema 7: a) Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2(\text{dmap})_2]$; b) Synthese von $[\text{Zn}_2(\text{dmap})_6][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$.^[51,52]

Im Komplex $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2(\text{dmap})_2]$ koordinieren gleich zwei Moleküle der *Lewis*-Base (4-Dimethylaminopyridin, dmap) geminal an ein Zink-Atom, während das zweite Zink-Atom unberührt bleibt. Im Vergleich hierzu reagiert die entsprechende Zn^{II} -Spezies Cp^*_2Zn lediglich mit einem Donor-Molekül zum Komplex $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}(\text{dmap})]$ (Abbildung 18).^[51]

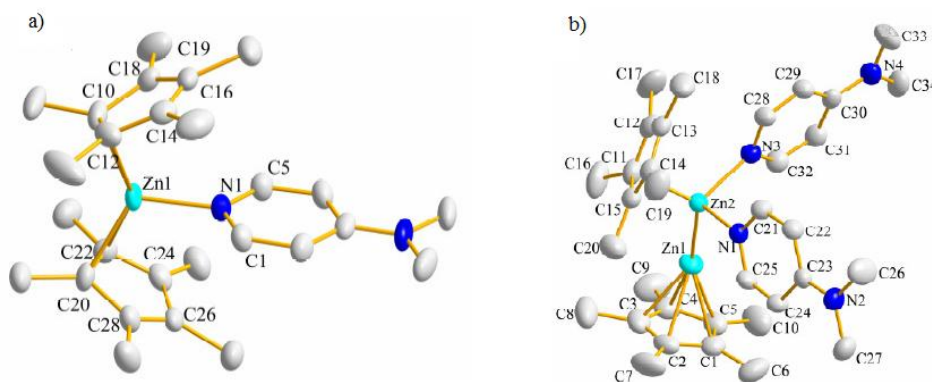


Abbildung 18: Molekülstrukturen der Verbindungen a) $\text{Cp}^*_2\text{Zn}(\text{dmap})$ und b) $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2(\text{dmap})_2$.^[20]

2010 berichteten *Carmona* et al. über die erfolgreiche Synthese mehrerer niedervalenter Zinkverbindungen, in denen jeweils ein Cp*-Rest der Ausgangsverbindung Cp^*_2Zn_2 gegen einen Alkoxid bzw. Aryloxid-Liganden OR (R = 2,6-(2,4,6-Me₃C₆H₂)-C₆H₃ bzw. C₅Me₅) ausgetauscht wurde. Der geringere sterische Anspruch der Liganden und die damit einhergehende, potentiell geringere Stabilität der gewünschten Zn(I)-Komplexe wurde auch hier durch den Einsatz von verschiedenen Basen (4-Pyrrolidinopyridin, DBU³) kompensiert.^[53,54]

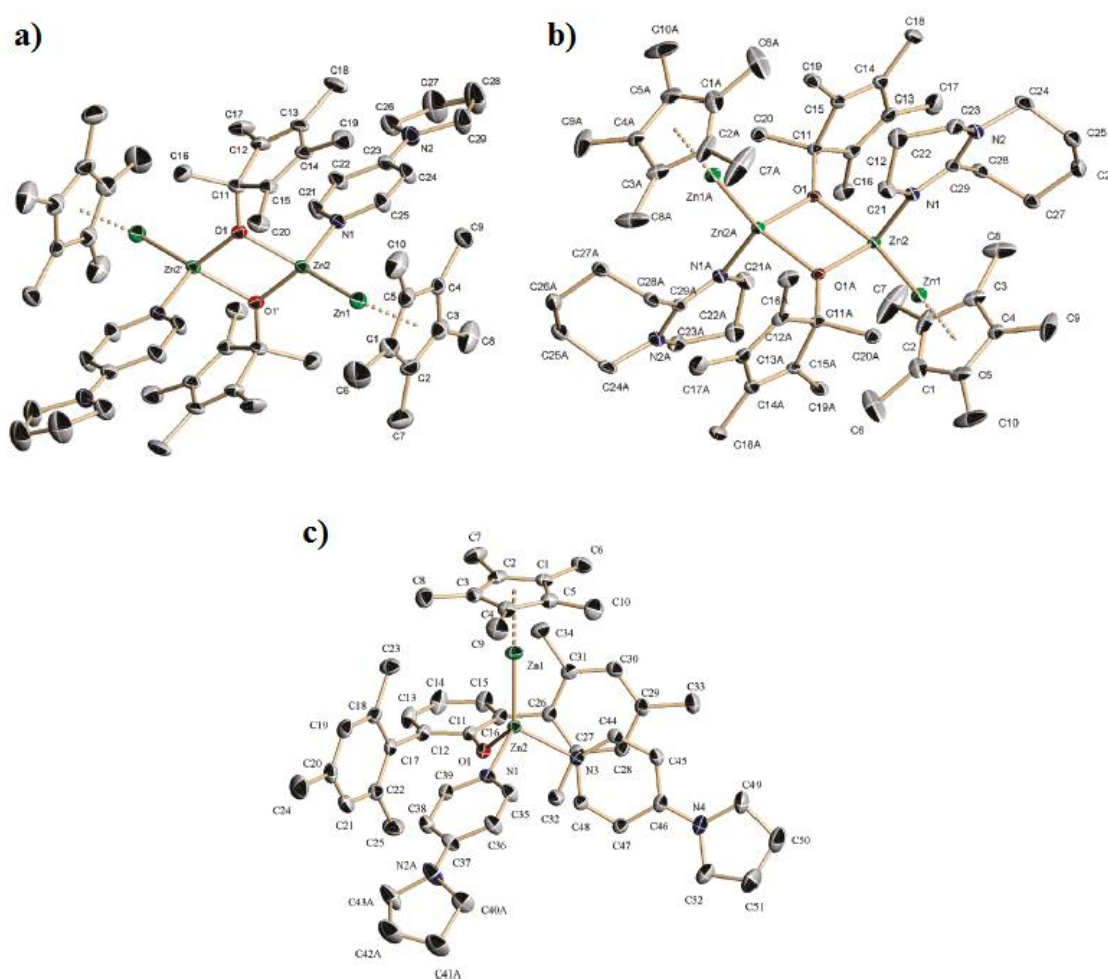


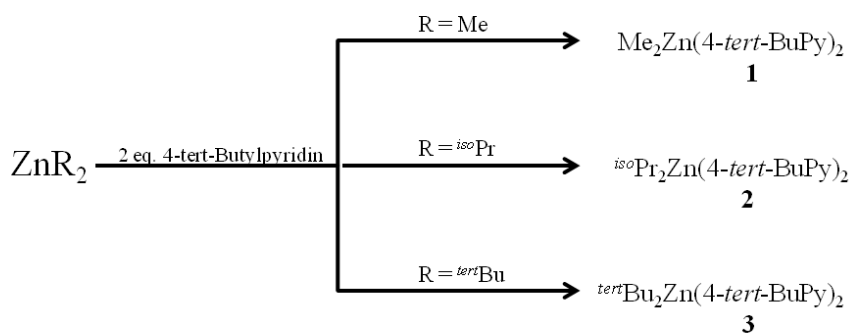
Abbildung 19: Molekülstrukturen verschiedener Alkoxid- bzw. Aryloxid-substituierter, basenstabilisierter Zn(I)-Verbindungen des Typs $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OR})(\text{Base})_x]$ von *Carmona* et al.: a) R = C₅Me₅, Base = 4-Pyrrolidinopyridin, x = 1; b) R = C₅Me₅, Base = DBU, x = 1; c) R = 2,6-(2,4,6-Me₃C₆H₂)-C₆H₃, Base = 4-Pyrrolidinopyridin, x = 2.^[54]

³ DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en

3.1.2 Ergebnisse der Umsetzungen von Zinkorganylen mit Lewis-Basen

Um die bisherigen Erkenntnisse auf dem Gebiet der Bildung von Zink-basierten *Lewis*-Säure-Base-Addukten weiter zu vertiefen, und vor allem um einen genaueren Einblick in die Auswirkungen einer Änderung der Oxidationsstufe des Metalls, der Donorstärke und des sterischen Anspruchs der eingesetzten Base zu erhalten, wurden weiterführende Untersuchungen unternommen, in denen die eingesetzten Zinkverbindungen ebenso wie die Basen variiert wurden.

In ersten Versuchen wurden verschiedene Zinkorganyle mit unterschiedlichem sterischen Anspruch der jeweiligen Alkyl-Reste mit der *Lewis*-Base 4-*tert*-Butylpyridin⁴ umgesetzt. Bei dieser handelt es sich um einen mit dmap vergleichbar starken σ -Donor, deren Vorteil jedoch darin besteht, dass sie unter den gängigen Versuchsbedingungen als Flüssigkeit vorliegt und somit nicht als Nebenprodukt auskristallisieren kann. Die Reaktionen von Dimethylzink, Di-*iso*-Propylzink und Di-*tert*-Butylzink mit zwei Äquivalenten 4-*tert*-Butylpyridin führten zu den entsprechenden *Lewis*-Säure-Base-Addukten, in denen jeweils zwei Donor-Moleküle zusätzlich zu den Alkylresten R an das zentrale Zinkatom gebunden sind (Schema 8).



Schema 8: Synthese der *Lewis*-Säure-Base-Addukte 1 - 3.

Verbindung **1** kristallisiert nach 24 h bei -30°C in der monoklinen Raumgruppe *Pc* mit zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 20). Das

⁴ im weiteren Verlauf, vor allem in Reaktionsgleichungen, wird 4-*tert*-Butylpyridin mit 4-*tert*-BuPy abgekürzt

Zinkatom befindet sich in einer stark verzerrt tetraedrischen Koordinationssphäre mit einem C-Zn-C-Winkel von $140.72(11)^\circ$ und einem N-Zn-N-Winkel von $97.09(7)^\circ$.⁵

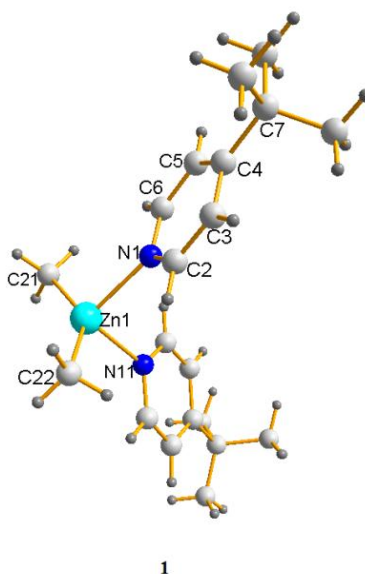


Abbildung 20: Molekülstruktur von 1.

Die Koordination der zwei 4-*tert*-Butylpyridin-Moleküle in **1** führt lediglich zu einer kleinen Aufweitung der Zn-C-Bindungen im Vergleich zur basenfreien Verbindung ZnMe_2 (**1**: Zn1-C21 1.9943(25) Å, Zn1-C22 2.0054(28) Å; $\alpha\text{-ZnMe}_2$: 1.927(6) Å),^[4] was auf eine lediglich geringe Schwächung der Zn-C-Bindungsstärke hindeuten kann. Die Zn-N-Bindungsabstände (Zn1-N1 2.2137(20) Å, Zn1-N11 2.2137(21) Å) liegen innerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien^[31,55,56] sowie in einem ähnlichen Bereich wie die Zn-N-Bindungslängen im entsprechenden dmap-Addukt $[\text{Me}_2\text{Zn}(\text{dmap})_2]$ (Zn-N 2.177(2) Å)^[47].

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 1.

	Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]
Zn1-N1 / N11	2.2137(20) / 2.2137(21)	N1-Zn1-C21	102.57(10)
Zn1-C21 / C22	1.9943(25) / 2.0054(28)	N1-Zn1-C22	102.79(9)
N1-C2 / C6	1.3310(32) / 1.3308(34)	N11-Zn1-C21	102.65(9)
C3-C2 / C4	1.3817(35) / 1.3921(30)	N11-Zn1-C22	103.42(9)
C4-C5 / C7	1.3883(34) / 1.5243(34)	N1-Zn1-N11	97.09(7)
C5-C6	1.3799(34)	C21-Zn1-C22	140.72(11)

⁵ In einem perfekten Tetrader betragen alle Bindungswinkel 109.5°

Die deutliche Änderung der chemischen Verschiebungen der Signale im ^1H -Kernresonanzspektrum von **1** im Vergleich zu den Spektren der reinen Edukte lassen darauf schließen, dass es auch in Lösung zur Bildung eines stabilen *Lewis*-Säure-Base-Adduktes kommt (Tabelle 2).

Tabelle 2: Verschiebungen der ^1H -NMR-Signale von ZnMe_2 , 4-*tert*-Butylpyridin und Verbindung **1** in C_6D_6 .

		ZnMe_2	4- <i>tert</i> -Butylpyridin	1
δ [ppm]	ZnMe_2	-0.68	—	-0.13
	CMe_3	—	1.01	0.96
	C(3)- <i>H</i>	—	6.84	6.75
	C(2)- <i>H</i>	—	8.55	8.43

Während die Variation der Reste R mit zunehmendem sterischen Anspruch in der Reihe $\text{Me} < {}^{\text{iso}}\text{Pr} < {}^{\text{tert}}\text{Bu}$ keinen nennenswerten Einfluss auf die Struktur der gebildeten Addukte hatte, bewirkt der Austausch von R gegen zwei Cp^* -Reste eine Verringerung der Anzahl der koordinierenden Moleküle von zwei auf eins. Die Struktur des auf diese Weise gebildeten Adduktes $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}(4\text{-tert-BuPy})]$ (**4**) ähnelt der Struktur der Verbindung $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}(\text{dmap})]$, mit einer trigonal-planaren Koordinationssphäre des zentralen Zink-Atoms.^[20]

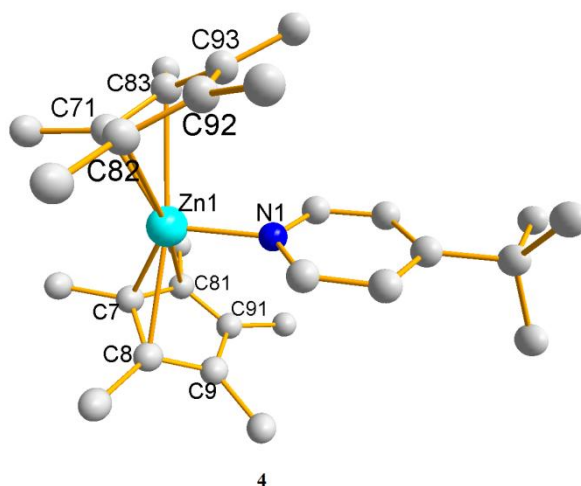


Abbildung 21: Molekülstruktur von **4** (zur besseren Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung von H-Atomen verzichtet).

Verbindung **4** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Imm2* mit zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. Die beiden Cp*-Reste binden in **4** η^3 an das zentrale Zink-Atom (Zn1-C7 / C71 2.074(3) Å, Zn1-C8 / C81 / C82 / C83 2.553(2) Å). Die hieraus resultierende unterschiedliche chemische Umgebung der Methylgruppen der beiden Liganden lässt sich im bei Raumtemperatur gemessenen ^1H -NMR-Spektrum von **4** jedoch nicht nachweisen. Hier lässt sich lediglich ein einzelnes Signal bei 1.95 ppm beobachten, das den Protonen aller CH₃-Gruppen entspricht und somit auf einen schnellen Austausch in Lösung hindeutet. Die Zn-N-Bindungslänge (2.019(3) Å) liegt innerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien^[31,55,56] und ist vergleichbar mit der Zn-N-Bindungslänge im entsprechenden dmap-Addukt (2.024(3) Å)^[51]. Im Vergleich zu Verbindung **1** ist der Zn-N-Abstand jedoch deutlich verkürzt, was auf eine stärkere Wechselwirkung zwischen dem Metall- und dem an der Donor-Bindung beteiligten Stickstoff-Atom schließen lässt. Die Bindungswinkel zwischen N1-Zn1-C7 bzw. N1-Zn1-C71 (116.7(8)°) sowie zwischen C7-Zn1-C71 (126.65(15)°) weichen jeweils nur knapp vom Winkel einer perfekten trigonal-planaren Struktur ab.⁶

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **4.**

	Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]
Zn1-C7 / C71	2.074(3) / 2.074(3)	N1-Zn1-C7	116.7(8)
Zn1-C81 / C82	2.553(2) / 2.553(2)	N1-Zn1-C71	116.7(8)
Zn1 - N1	2.019(3)	C7-Zn1-C71	126.65(15)
C7-C8 / C81	1.425(3) / 1.425(3)		
C8 / C81-C9 / C91	1.392(3) / 1.392(3)		
C9-C91	1.404(5)		

Nachdem gezeigt werden konnte, dass die Base 4-*tert*-Butylpyridin grundsätzlich zur Bildung stabiler *Lewis*-Säure-Base-Addukte mit Zinkverbindungen eingesetzt werden kann, sollte untersucht werden, ob sich mit dieser Base eine zum Komplex [Cp*₂Zn₂(dmap)₂] analoge niedervalente Zinkverbindung synthetisieren lässt. Hierzu wurde eine Lösung aus Cp*₂Zn₂ mit 2 Äquivalenten der Base umgesetzt. Eine spontane Gelbfärbung sowie eine deutlich erhöhte Thermostabilität der Reaktionslösung im Vergleich zu einer reinen Cp*₂Zn₂-Lösung weisen auf die

⁶ Der theoretische Bindungswinkel in einem perfekten trigonal-planaren Molekül beträgt 120°.

Bildung eines Adduktes $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2(4\text{-tert-BuPy})_x]$ (**5**) hin. So konnte die Lösung bis auf Raumtemperatur erwärmt werden, ohne dass sichtbare Anzeichen einer Disproportionierungsreaktion der Zn(I)-Spezies beobachtet werden konnten. Im Gegensatz hierzu zerfällt das basenfreie Decamethyldizinkocen bereits bei Temperaturen knapp oberhalb von 0 °C, was sich an der Bildung von elementarem Zink erkennen lässt. Die Auswertung des ^1H -NMR-Spektrums einer CDCl_3 -Lösung, die die beiden Komponenten im Verhältnis 1:2 enthält, unterstützt die These der Bildung eines Adduktes (Abbildung 22).

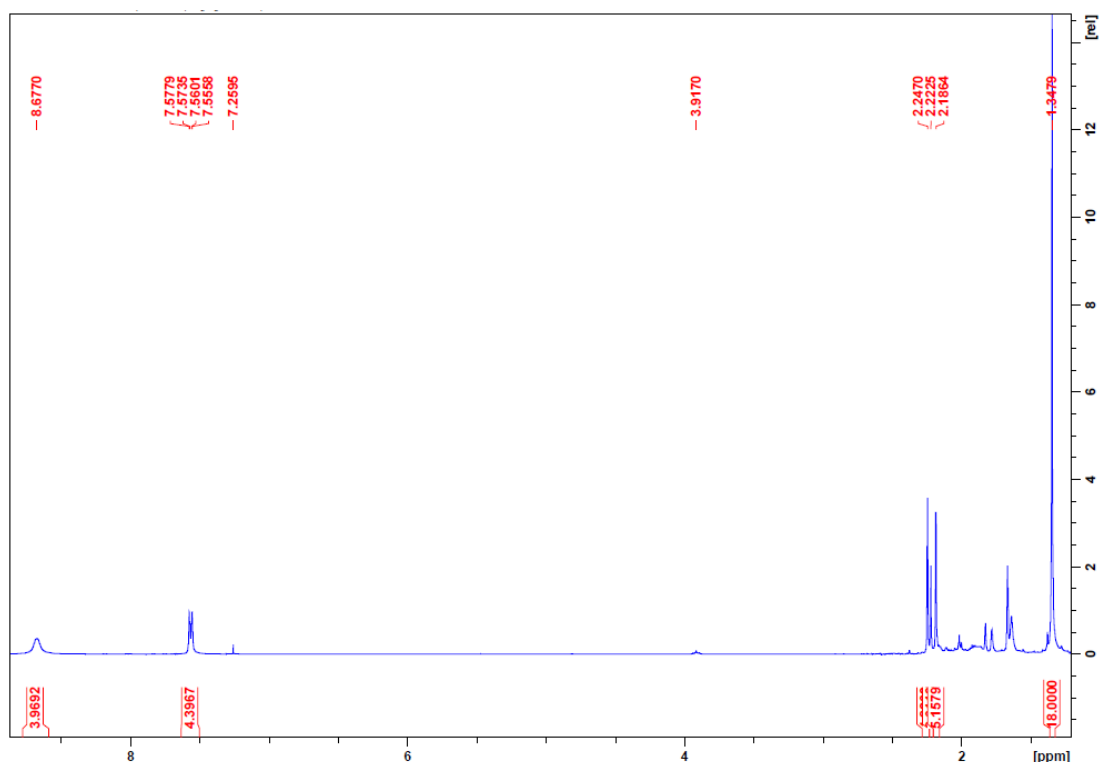


Abbildung 22: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums der Umsetzung von Cp^*_2Zn_2 mit 4-*tert*-Butylpyridin in CDCl_3 .

Während im ^1H -NMR-Spektrum von reinem Cp^*_2Zn_2 für alle Protonen der Methylgruppen auf Grund von schnellen Austauschprozessen nur ein einzelnes Singulett bei 2.03 ppm zu sehen ist, finden sich in dem Spektrum der Umsetzung mit 4-*tert*-Butylpyridin gleich drei Signale bei 2.19, 2.22 und 2.25 ppm, die den verschiedenen CH_3 -Gruppen der Cp^* -Reste zugeordnet werden können. Eine solche Aufspaltung deutet auf eine Änderung der Bindungsverhältnisse zwischen den Zink-Atomen und den Cp^* -Liganden von η^5 zu η^1 hin und kann durch die Koordination zusätzlicher *Lewis*-Basen hervorgerufen werden. Zudem sind die Signale der

Protonen von 4-*tert*-Butylpyridin verschoben gegenüber den Signalen der freien Base. Integriert man die Flächen unterhalb der Signale so kommt man auf ein Verhältnis von Cp* zu 4-*tert*-Butylpyridin von 1:2, was darauf schließen lässt, dass es sich bei Verbindung **5** um das Addukt $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2(4\text{-}i\text{-tert-BuPy})_4]$ handelt, in dem jedes Zink-Atom zusätzlich zu den Metall-Metall- und den Metall-Ligand-Bindungen nun Wechselwirkungen zu zwei Molekülen der *Lewis*-Base eingeht.

Tabelle 4: Chemische Verschiebungen [ppm] der ^1H -NMR-Signale von Cp^*_2Zn_2 , 4-*tert*-Butylpyridin und der Reaktionslösung von **5** in CDCl_3 .

	Cp^*_2Zn_2	4- <i>tert</i> -Butylpyridin	5
C_5Me_5	2.03	—	2.19, 2.22, 2.25 (Intensitäten: 6:3:6)
CMe_3	—	1.30	1.35 (Intensität: 18)
$\text{C}(2)\text{-H}$	—	7.26	7.57 (Intensität: 4)
$\text{C}(3)\text{-H}$	—	8.50	8.77 (Intensität 4)

Ein Austausch von 4-*tert*-Butylpyridin gegen den deutlich stärkeren σ -Donor 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden (im weiteren Verlauf abgekürzt als Dipp-Carben mit Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl), das zur Gruppe der *N*-heterocyclischen Carbene gehört, führt zu ähnlichen Resultaten. Auch hier ändert sich die Farbe der auf 0 °C gekühlten Cp^*_2Zn_2 -Lösung nach Zugabe einer Lösung aus zwei Äquivalenten Carben in THF von farblos nach gelb. Eine Erhöhung der Temperatur auf Raumtemperatur hat auch nach einem Zeitraum von mehr als 1 h keine Auswirkungen auf die Stabilität der eingesetzten niedervalenten Zink-Verbindung, so dass auch hier auf die Bildung eines stabilen *Lewis*-Säure-Base-Komplexes geschlossen werden kann. Zur Überprüfung wurde die Reaktionslösung im Vakuum getrocknet und der Rückstand anschließend ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Obwohl eine zum vermuteten Reaktionsprodukt $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2(\text{Dipp-Carben})_2]$ eindeutige Zuordnung der gefundenen Signale nicht möglich war, lassen sich im Vergleich zum Edukt-Spektrum neue, verschobene Signalsätze finden, die

auf eine Koordination des Carbens an ein Metallzentrum hindeuten können und somit die These der erfolgreichen Adduktbildung unterstützen.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde als *Lewis*-Base DBU verwendet, von der *Carmona* et al. bereits zeigen konnten, dass sie stabile Donor-Wechselwirkungen zu Zn(I)-Zentren ausbilden kann (siehe Abschnitt 3.1.1).^[53,54] Direkt nach der Zugabe von DBU zu einer Lösung von Cp^*_2Zn_2 in Pentan bei einer Temperatur von 0 °C konnte die Bildung eines Feststoffs beobachtet werden, der sich auch bei einer Erhöhung der Temperatur auf RT nicht wieder löste bzw. zersetzte, was als erster Hinweis auf die Bildung des gewünschten Addukts gewertet werden kann. Eine weiterführende Untersuchung der Thermostabilität des isolierten Feststoffs wurde in einer geschlossenen Kapillare mit Hilfe eines Schmelzpunktmessgeräts durchgeführt. Hier konnte das zersetzungsfreie Aufschmelzen der Probe bei $T_{\text{Smp.}} = 91\text{ °C}$ beobachtet werden. Dies passt weder mit dem Schmelzpunkt von reinem DBU überein ($T_{\text{Smp.}} = -70\text{ °C}$) noch mit dem thermischen Verhalten von Cp^*_2Zn_2 , welches sich in Lösung sowie im Feststoff bei Temperaturen oberhalb von 0°C unter Disproportionierung zersetzt. Da eine nachfolgende NMR-spektroskopische Analyse des Feststoffs keinen weiteren Aufschluss über die Zusammensetzung der Probe brachte, wurde die Elementzusammensetzung mittels Elementaranalyse bestimmt. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Ergebnisse der Elementaranalyse für den Feststoff aus der Umsetzung von Cp^*_2Zn_2 mit DBU; ebenfalls angegeben sind die theoretischen Werte für die Addukte $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2(\text{DBU})]$ und $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2(\text{DBU})_2]$, alle Werte sind angegeben in %.

	Gefunden	Theoretische Werte	
		$[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2(\text{DBU})]$	$[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2(\text{DBU})_2]$
C	54.1	62.9	64.7
H	7.6	8.4	8.9
N	6.5	5.1	7.9

Obwohl die experimentell bestimmten Werte näher an den theoretischen Werten des Mono-Addukts $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2(\text{DBU})]$ liegen, ist die Abweichung zwischen den gefundenen und den Literaturdaten dennoch so hoch und gleichzeitig der Unterschied zwischen den Werten des Mono- und des Bis-Addukts so gering, dass die Frage, ob es sich bei dem Feststoff um eine der beiden Verbindungen handelt, nicht eindeutig beantwortet werden kann.

3.1.3 Versuche zur Synthese von basenstabilisierten $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Kationen

Wie effektiv die Stabilisierung mit *Lewis*-Basen sein kann, wurde von *Schulz* et al. mit der auf Seite 20 dargestellten Synthese des ersten basenstabilisierten $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Dikations (Abbildung 23) gezeigt.^[52]

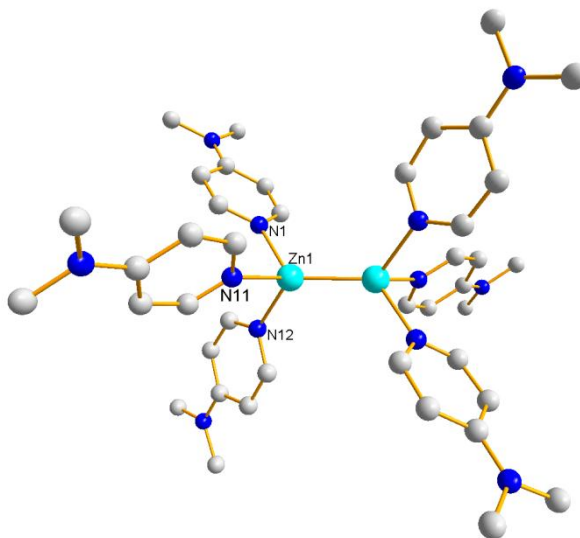


Abbildung 23: Molekülstruktur von $[\text{Zn}_2(\text{dmap})_6]^{2+}$ (zur besseren Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung von H-Atomen verzichtet).

Ausgehend von der Verbindung $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2(\text{dmap})_2]$, in der bereits zwei Donor-Moleküle dmap an ein Zink-Atom koordinieren, kann die Verbindung $[\text{Zn}_2(\text{dmap})_6][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$ durch die Reaktion mit dem protonierten Ether $[\text{H}(\text{OEt})_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$, der zu der Klasse der sogenannten Supersäuren zählt, synthetisiert werden. Hierbei wird das Proton der Oxonium-Gruppe auf die Cp^* -Reste übertragen, die als Cp^*H abgespalten werden. Als Produkt bildet sich das von sechs Molekülen dmap koordinierte $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Dikation mit jeweils zwei Aryloxy-Aluminat-Anionen $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$, die zur Gruppe der schwach koordinierenden Anionen (engl. *weakly coordinating anion*, Abk. WCA) gehören. Bei diesen Anionen handelt es sich um voluminöse Verbindungen, die aus nichtnucleophilen und chemisch inerten funktionellen Gruppen aufgebaut sind und die auf Grund dieser besonderen Zusammensetzung und Struktur in der Lage sind, die negative Ladung über eine große Fläche zu delokalisieren.^[57] Die resultierende Wechselwirkung zu einem vorhandenen Kation kann dementsprechend als schwache koordinative Bindung angesehen werden.

In der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, ob dieses Reaktionsmuster auch auf andere schwach koordinierende Anionen bzw. andere *Lewis*-Basen übertragen werden kann. Zu diesem Zweck wurde die von *Jutzi* et al. erstmals synthetisierte Verbindung $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4][\text{H}(\text{OEt}_2)_2]$,^[58] deren Anion $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ebenfalls zu den WCA's gehört, hergestellt. *Fischer* et al. gelang mit dieser Oxonium-Säure 2013 bereits die Synthese des mono-kationischen Tripeldecker-Komplexes $[\text{Zn}_4\text{Cp}^*_3(\text{Et}_2\text{O})_2]^+$, in dem zwei $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Einheiten von insgesamt drei Cp^* -Resten und zwei zusätzlichen Ether-Molekülen stabilisiert werden.^[59]

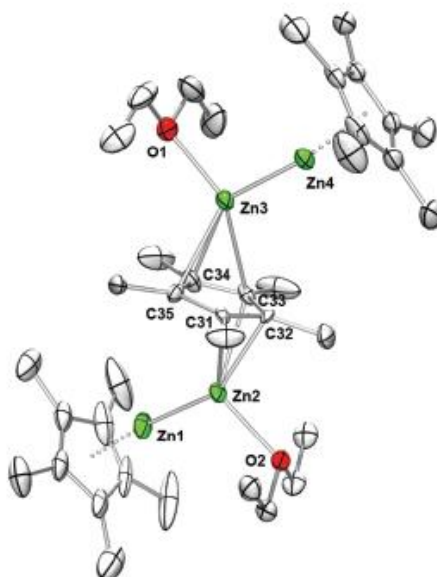
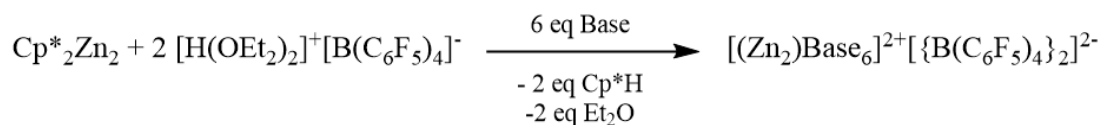


Abbildung 24: Molekülstruktur des Kations $[\text{Zn}_4\text{Cp}^*_3(\text{Et}_2\text{O})_2]^+$.^[59]

In verschiedenen Umsetzungen wurde Cp^*_2Zn_2 bei $T = -30\text{ }^\circ\text{C}$ zunächst mit zwei Äquivalenten der Oxonium-Säure gelöst und sofort im Anschluss mit einer Lösung versetzt, die sechs Äquivalente 4-Dimethylaminopyridin bzw. 4-*tert*-Butylpyridin enthielt (Schema 9), da vorangegangene Studien bereits gezeigt hatten, dass diese Moleküle tatsächlich koordinative Bindungen zu Zink-Atomen einer niedervalenten Spezies ausbilden (vgl. Kapitel 3.1.1 und 3.1.2).



Base = dmap (**6**), 4-*tert*-BuPy (**7**)

Schema 9: Synthese der Dikationen $[\text{Zn}_2(\text{dmap})_6]^{2+}$ (**6**) und $[\text{Zn}_2(4\text{-tert-BuPy})_6]^{2+}$ (**7**) mit $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Gegenanionen.

Obwohl keine messbaren Kristalle erhalten werden konnten, belegen die NMR-Studien dennoch die Bildung der Dikationen **6** und **7**. Abbildung 25 zeigt einen Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der Supersäure $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4][\text{H}(\text{OEt}_2)_2]$, von dmap und des Feststoffs, der bei der Umsetzung von Cp^*_2Zn_2 mit diesen beiden Komponenten in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:2:6 isoliert werden konnte.

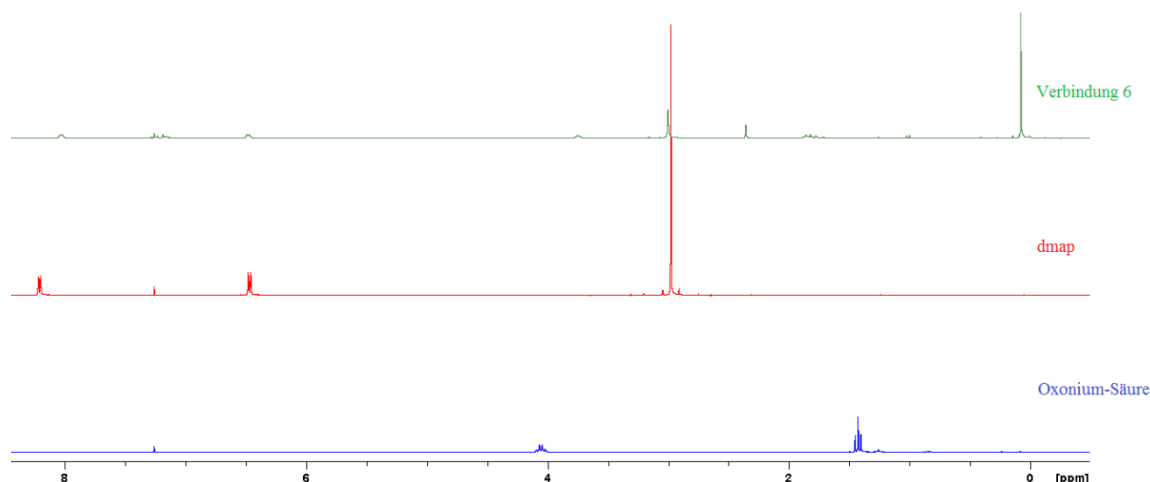


Abbildung 25: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4][\text{H}(\text{OEt}_2)_2]$, dmap und **6** (in CD_2Cl_2).

Wie man deutlich erkennt, sind die Signale, die dem protonierten Ether der Oxonium-Säure zugeordnet werden können, im Spektrum von **6** nicht mehr zu beobachten. Die Übertragung des Protons der Oxonium-Gruppe auf die Cp^* -Reste führt zur Bildung von Cp^*H und Diethylether, also zwei Nebenprodukten, die bei der Trocknung des Reaktionsprodukts im Vakuum entfernt werden können. Das WCA $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, das bei der Reaktion entsteht, trägt keine weiteren Protonen, die im ^1H -NMR-Spektrum registriert werden könnten. Stattdessen lassen sich die chemischen

Verschiebungen der Signale der *Lewis*-Base 4-Dimethylaminopyridin im Spektrum der reinen Komponente und im Spektrum von **6** miteinander vergleichen (Tabelle 6).

Tabelle 6: Chemische Verschiebungen [ppm] der ^1H -NMR-Signale von 4-Dimethylaminopyridin und **6** in CD_2Cl_2 .

	4-Dimethylaminopyridin	6
NMe_2	2.97	3.05
$\text{C}(2)\text{-H}$	6.49	6.57
$\text{C}(3)\text{-H}$	8.16	7.94

Die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Protonenresonanzen der freien *Lewis*-Base und Verbindung **6** zeigen, dass es zu einer Koordination der Donor-Moleküle gekommen ist. Unter Zusammennahme all dieser Beobachtungen, also dem Ausbleiben einer Zersetzungsreaktion durch Disproportionierung, dem Verschwinden der Protonenresonanzen der Oxonium-Säure sowie der deutlichen Änderung der chemischen Verschiebungen der dmap-Signale, kann davon ausgegangen werden, dass sich Verbindung **6** als stabiles Reaktionsprodukt gebildet hat. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass in dem ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes keine Resonanzen der freien Base mehr nachgewiesen werden können, wird eine zu der Verbindung $[\text{Zn}_2(\text{dmap})_6][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$ analoge Struktur mit einem sechsfach koordinierten $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Zentrum angenommen.

Der Austausch der Base 4-Dimethylaminopyridin gegen 4-*tert*-Butylpyridin, von der bereits gezeigt werden konnte, dass sie mit $\text{Zn}(\text{II})$ - ebenso wie mit $\text{Zn}(\text{I})$ -Verbindungen stabile *Lewis*-Säure-Base-Addukte bildet, liefert bei sonst gleichbleibenden Reaktionsbedingungen ähnliche Ergebnisse. Auch hier zeigt die Analyse der ^1H -NMR-Spektren, dass es zu einer Deprotonierung der Oxonium-Gruppe gekommen sein muss (Abbildung 26).

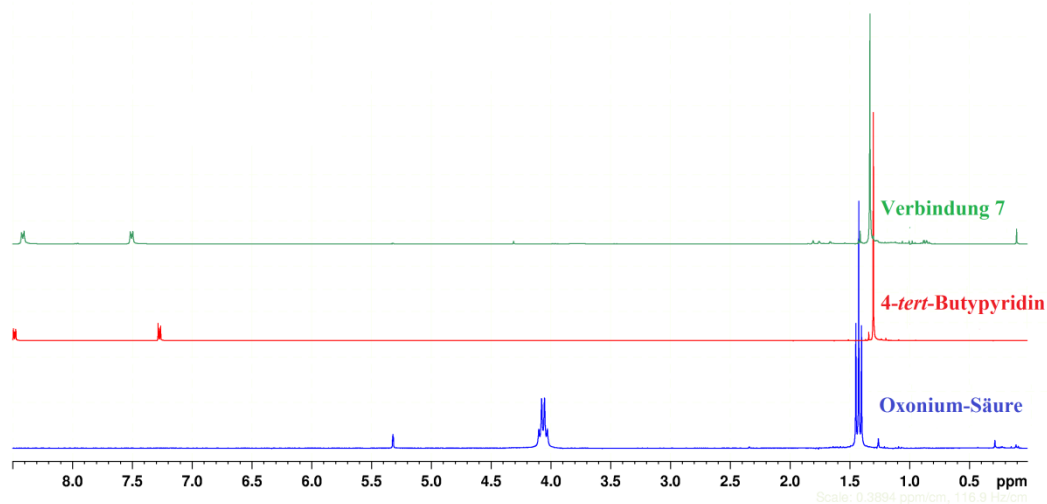


Abbildung 26: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4][\text{H}(\text{OEt}_2)_2]$, 4-*tert*-Butylpyridin und **7** (in CD_2Cl_2).

Der Vergleich der chemischen Verschiebungen der Protonenresonanzen von freiem 4-*tert*-Butylpyridin und dem Reaktionsprodukt zeigt, dass es auch hier vermutlich zur Bildung eines basenstabilisierten Dikations gekommen ist (Tabelle 7).

Tabelle 7: Chemische Verschiebungen [ppm] der ^1H -NMR-Signale von 4-*tert*-Butylpyridin und **7** in CD_2Cl_2 .

	4- <i>tert</i> -Butylpyridin	7
CMe_3	1.30	1.33
$\text{C}(2)\text{-H}$	7.27	7.51
$\text{C}(3)\text{-H}$	8.48	8.42

Auf Grund des vergleichbaren sterischen Anspruchs von 4-Dimethylaminopyridin und 4-*tert*-Butylpyridin wird davon ausgegangen, dass Verbindung **7** eine ähnliche Struktur wie **6** bzw. das von Schulz et al. synthetisierte Dikation hat und somit auch hier alle sechs der Reaktionslösung zugegebenen Äquivalente der Lewis-Base an die beiden Zink-Atome des $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Zentrums koordinieren.

3.1.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Lewis-Säure-Base-Reaktionen

Die Umsetzungen von Zink-Verbindungen in den Oxidationsstufen +I und +II mit unterschiedlichen *Lewis*-Basen zeigen, dass die Tendenz zur Bildung entsprechender *Lewis*-Säure-Base-Addukte unabhängig von der Oxidationsstufe der Metall-Atome ist. So konnten mit verschiedenen Zink(II)-Alkylen und -Arylen ebenso neuartige Addukte synthetisiert werden, wie mit der niedervalenten Spezies Cp^*_2Zn_2 .

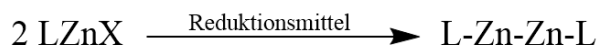
Bei den Zn(II)-Verbindungen scheint vor allem der sterische Anspruch der bereits vorhandenen Substituenten am Metall-Atom einen Einfluss auf die Anzahl der zusätzlich koordinierenden Donor-Moleküle und somit auch auf die Struktur des gebildeten Addukts zu haben. Fehlende Informationen über die Struktur der neu gebildeten Zn(I)-Addukte mit Basen wie DBU oder dem *N*-heterocyclischen Carben 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden lassen keinen eindeutigen Schluss zu, welche Parameter die Struktur der niedervalenten basenstabilisierten Verbindungen am stärksten beeinflussen. Lediglich im Falle der Umsetzungen von Cp^*_2Zn_2 mit der Base 4-*tert*-Butylpyridin können mit Hilfe der vorliegenden ^1H -NMR-Daten Rückschlüsse auf die Struktur des entsprechenden *Lewis*-Säure-Base-Addukts zu. So kommt es hier vermutlich zur Koordination von vier Äquivalenten der Base und somit zur Bildung der Verbindung $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2(4\text{-}i\text{-tert-BuPy})_4]$. Dies widerlegt die vorherige Annahme, dass der Austausch von *dmap* gegen die sterisch ähnlich anspruchsvolle Base 4-*tert*-Butylpyridin zur Bildung eines zum Komplex $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2(\text{dmap})_2]$ isostrukturellen Addukts führt, in dem lediglich zwei Donor-Moleküle geminal an ein Zink-Atom koordinieren, während das andere unberührt bleibt.^[52]

Die, trotz teilweise fehlender röntgenstrukturanalytischer Belege, stattfindende Adduktbildung von Cp^*_2Zn_2 mit 4-Dimethylaminopyridin und 4-*tert*-Butylpyridin konnte in Folgereaktionen zur Synthese zweier neuartiger basenstabilisierter Zink-Dikationen genutzt werden. Diese konnten durch die Protonierung der *in-situ* erzeugten basenstabilisierten Verbindungen $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2(\text{Base})_x]$ ($x = 2, 4$) mit der von Jutzi et al. publizierten Oxonium-Säure $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4][\text{H}(\text{OEt}_2)_2]$,^[58] die bei dieser Reaktion das schwach koordinierende Anion $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ bildet, dargestellt werden.

3.2 Ligandenaustauschreaktionen

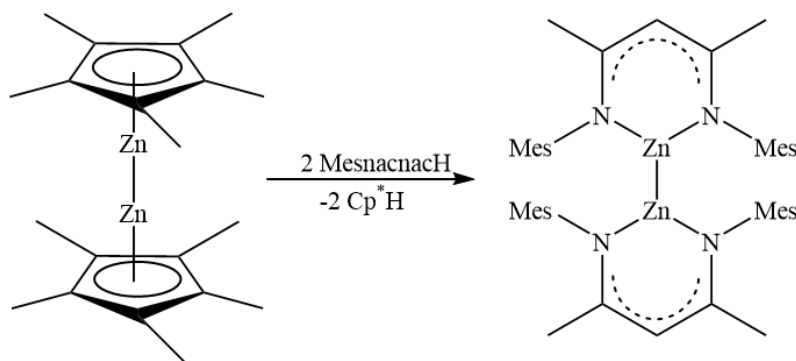
3.2.1 Theoretischer Hintergrund

Seit der Entdeckung der ersten niedervalenten Zinkverbindung Decamethyldizinkocen durch *Carmona* et al. im Jahr 2004^[28] konnten eine Reihe weiterer Komplexe mit zentraler $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Einheit synthetisiert werden.^[32,60,61] In den meisten Fällen verlaufen die Syntheserouten über eine *Wurtz*-analoge Kupplungsreaktion, in der eine Vorläuferverbindung des Typs LZnX (L = Ligand) mit Hilfe eines geeigneten Reduktionsmittels zur subvalenten Zink-Spezies umgesetzt wird (Schema 10).

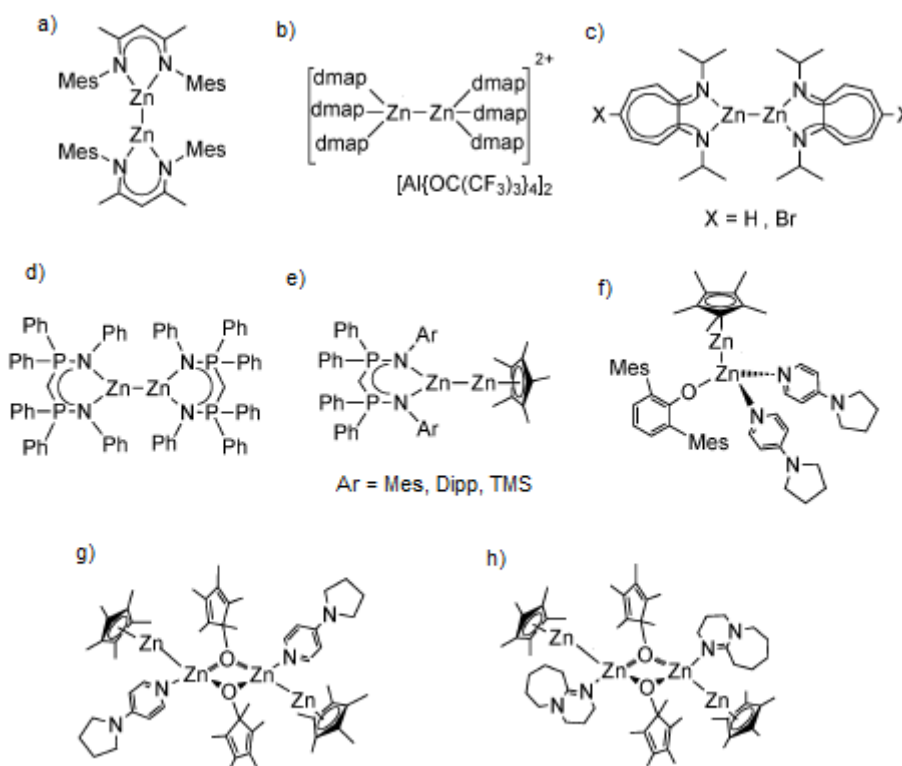


Schema 10: Reaktionsschema zur Synthese von Zn(I) -Verbindungen durch *Wurtz*-analoge Kupplungsreaktionen.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese neuer niedervalenter Zink-Komplexe liegt in der Substitution der Cp^* -Liganden der bereits bekannten Zn(I) -Verbindung Cp^*_2Zn_2 durch die Übertragung eines Protons des Liganden auf die monoanionischen Cp^* -Reste. Diese Syntheseroute wurde bereits in Kapitel 3.1.3 im Rahmen der Synthese verschiedener Dikationen des Typs $[\text{Zn}_2(\text{Base})_6]^{2+}$ vorgestellt, kann jedoch auf verschiedenste H-azide Verbindungen ausgedehnt werden. So gelang es 2009 *Schulz* et al. den Komplex $\text{Mesnacnac}_2\text{Zn}_2$ ($\text{Mesnacnac} = \text{HC}[(\text{Me})\text{CN}-(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)]_2$) nach diesem Mechanismus herzustellen.^[62] Im Verlauf der Reaktion von Cp^*_2Zn_2 mit zwei Äquivalenten des neutralen Liganden MesnacnacH wird das Proton der NH -Funktion auf die negativ geladenen Cp^* -Reste übertragen. Diese werden als Cp^*H abgespalten und durch die nun anionischen Mesnacnac -Reste substituiert (Schema 11).

Schema 11: Synthese von Mesnacnac₂Zn₂.^[62]

In der darauffolgenden Zeit konnten eine Reihe weiterer subvalenter Zink-Verbindungen nach diesem allgemeinen Reaktionsschema, in dem Cp*₂Zn₂ als Ausgangsverbindung für die Synthese neuer Zn(I)-Spezies mit H-aziden Liganden umgesetzt wird, dargestellt werden. Neben typischen N-H-aziden Liganden, wie MesnacnacH oder verschiedenen Aminotroponimin-Verbindungen^[63] konnten auch Alkohole^[52–54] und CH-azide Verbindungen^[64] erfolgreich eingesetzt werden (Abbildung 27).

Abbildung 27: Übersicht der Zn(I)-Verbindungen, die ausgehend von Cp*₂Zn₂ durch Protonierungsreaktionen synthetisiert wurden.^[65]

Eine Variante dieses Reaktionsmusters ist die sogenannte Salzmetathese. Der in den Komplex einzuführende Ligand wird hierbei nicht in seiner protonierten Form, sondern als Alkalimetall-Salz eingesetzt, woraufhin nicht Cp^*H sondern die entsprechende Alkalimetall-Verbindung $\text{Cp}^*\text{M}_{\text{Alk.}}$ als Nebenprodukt entsteht. Nach diesem Reaktionsschema gelang *Schulz et al.* die Synthese des Komplexes $[\text{Zn}_2(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2]$ (Tp^{Me_2} = Tris(3,5-dimethylpyrazolyl)hydridoborat) (Abbildung 28).^[66]

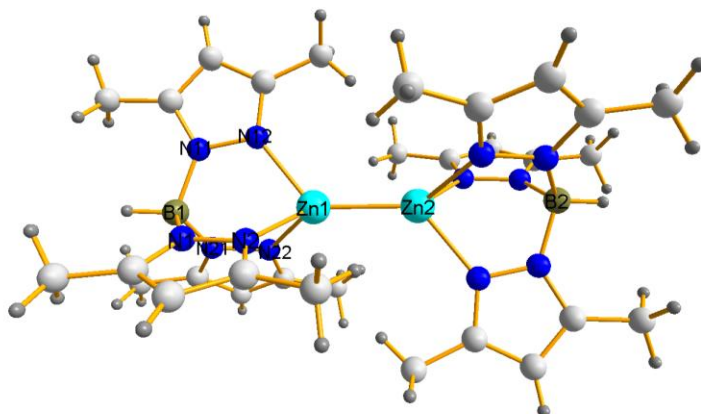
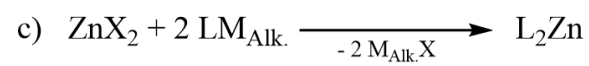
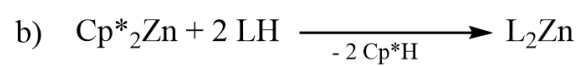
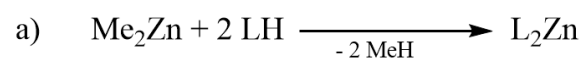


Abbildung 28: Molekülstruktur von $[\text{Zn}_2(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2]$ (zur besseren Übersicht wird auf die Darstellung von protischen H-Atomen verzichtet).

In allen in den Abbildungen 12 und 13 gezeigten Verbindungen werden sterisch anspruchsvolle Liganden bzw. zusätzliche Donor-Moleküle verwendet, um das labile $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Zentrum der Komplexe kinetisch zu stabilisieren und so einem Zersetzungsprozess, z.B. durch Disproportionierung, vorzubeugen.

Im Gegensatz zu den niedervalenten Zink-Komplexen ist eine kinetische Stabilisierung des zentralen Metall-Atoms in Komplexen des Typs L_2Zn nicht notwendig, da sich das Zink-Atom hier in seiner stabilen Oxidationsstufe +II befindet. Aus diesem Grund ist für diesen Verbindungstyp ein deutlich größeres Spektrum an Liganden zugänglich. Die eigentliche Darstellung der Komplexe L_2Zn verläuft in der Regel dennoch über die gleichen Substitutionsmechanismen, wie sie auch für die Synthese von Verbindungen L_2Zn_2 bekannt sind, d.h. Ligandenaustausch durch Protonentransfer bzw. Salzmetathesereaktionen (Schema 12). In Abhängigkeit von der eingesetzten Form des Liganden, also protoniert oder als Alkalimetall-Salz, werden als Ausgangsverbindungen Zinkorganyle wie ZnMe_2 ^[67] oder Cp^*_2Zn ^[66] bzw. Zinkhalogenide^[68] eingesetzt.



Schema 12: Substitutionsreaktionen zur Synthese von Verbindungen des Typs L_2Zn ; a) und b) Protonierungsreaktionen, c) Metathese.

3.2.2 Ergebnisse der Ligandensubstitutionsreaktionen

Wie in Kapitel 3.2.1 bereits angesprochen, erfordert die Labilität der Zn-Zn-Bindung niedervalenter Zink-Komplexe eine kinetische Stabilisierung durch die Verwendung sterisch anspruchsvoller Liganden bzw. zusätzlicher Donor-Liganden. Mit wachsendem sterischen Anspruch und dadurch steigender Komplexstabilität verringert sich jedoch die Reaktivität der Verbindungen, was eine eventuelle Folgechemie deutlich erschwert. Ein für diesen Zweck optimaler Ligand sollte dementsprechend eine gute Balance zwischen sterischer Stabilisierung und Zugänglichkeit der $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Einheit für geplante Folgereaktionen bieten können. Vor diesem Hintergrund wurden verschiedene Liganden ausgewählt, die diese Kriterien erfüllen könnten. In ersten Reaktionen wurden sie mit Cp^*_2Zn umgesetzt, um zu untersuchen, ob es grundsätzlich zu einem Austausch der Cp^* -Gruppen durch die jeweiligen Liganden kommt. Konnte die Bildung eines Komplexes L_2Zn beobachtet werden, wurde in einem zweiten Schritt die oxidierte Spezies Cp^*_2Zn gegen die niedervalente Form Decamethyldizinkocen als Ausgangsverbindung ausgetauscht und durch Anpassung der Reaktionsparameter versucht, die entsprechende Zn(I)-Verbindung L_2Zn_2 zu synthetisieren.

Als erstes Ligandsystem wurde die Verbindung PhenylnacnacH (allg. Nacnac = $[\text{RNC}(\text{R}')_2]\text{CH}$, in diesem Fall mit $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{Me}$) untersucht (Abbildung 29).^[69]

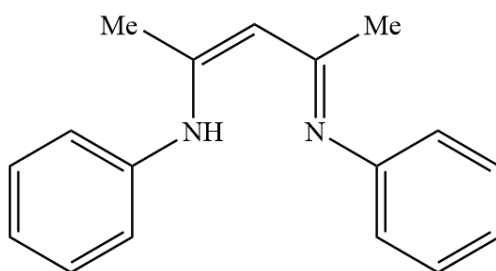


Abbildung 29: Schematische Darstellung der Molekülstruktur von PhenylnacnacH.

Diese Verbindung gehört, ebenso wie der in Kapitel 3.2.1 erwähnte Ligand MesnacnacH, zu den sogenannten β -Diketiminat-Liganden, mit denen in der Vergangenheit bereits zwei Zink- sowie verschiedene Hauptgruppenelement-Komplexe in ungewöhnlichen Oxidationsstufen stabilisiert und isoliert werden

konnten.^[60,62,70,71] So konnten, zusätzlich zu dem bereits beschriebenen β -Diketiminato-Zn(I)-Komplex Mesnacnac₂Zn₂ (Schema 11), die Dipp-substituierte⁷ Variante Dippnacnac₂Zn₂ von Robinson et al.^[60] sowie die analogen Magnesium(I)-Komplexe Mesnacnac₂Mg₂ und Dippnacnac₂Mg₂ von Green bzw. Jones et al.^[71,72] isoliert und strukturell charakterisiert werden.

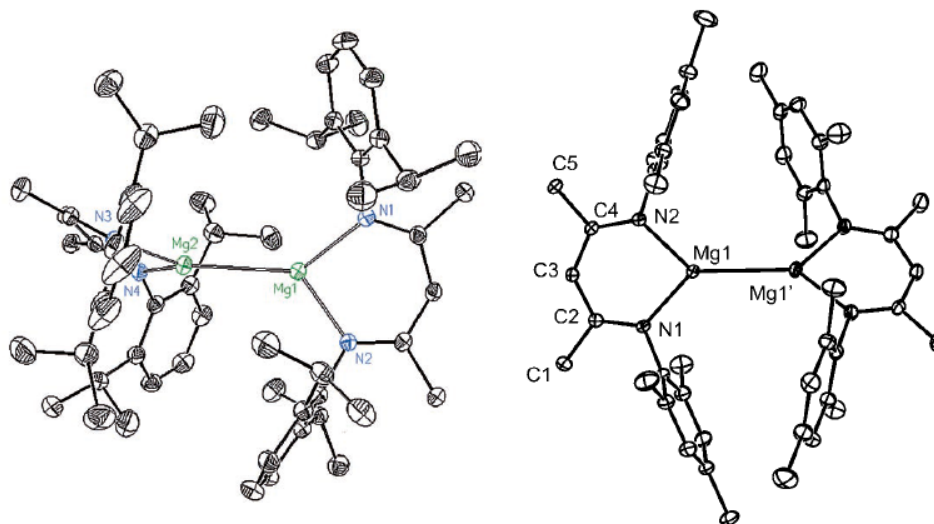


Abbildung 30: Molekülstrukturen von Dippnacnac₂Mg₂ (links) und Mesnacnac₂Mg₂ (rechts).^[71,73]

Während in diesen Fällen die Stickstoffatome des Nacnac-Grundgerüsts mit sterisch besonders anspruchsvollen Mes- bzw. Dipp-Gruppen substituiert sind und aus vorangegangenen Untersuchungen bereits bekannt war, dass deutlich kleinere Reste (z.B. *iso*-Propyl-Gruppen) zu keiner ausreichenden Stabilisierung der niedervalenten Zink-Einheit führen,^[74] wurden die Phenyl-Gruppen als Reste mit mittlerem Raumbedarf ausgewählt, um somit eventuell die zu Beginn dieses Kapitels genannten Kriterien von ausreichender Stabilisierung der labilen Metall-Metall-Bindung in Kombination mit einer dennoch vorhandenen Zugänglichkeit der [Zn₂]²⁺-Einheit für Folgereaktionen mit Hilfe dieses Liganden zu erfüllen.

Um zu überprüfen, ob es zu einem Protonentransfer von der NH-Funktion des Liganden PhenylnacnacH auf die anionischen Cp*-Reste und somit zu dem gewünschten Austausch der Substituenten kommt, wurden jeweils zwei Äquivalente der β -Diketiminat-Verbindung mit Cp*₂Zn bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 1 Stunde und dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im

⁷ Dipp = [HC{C(Me)N(2,6-*i*-Pr₂C₆H₃)}₂]

Vakuum kann ein Feststoff isoliert werden. Die Ergebnisse der Analyse der Elementzusammensetzung passen in etwa mit den theoretischen Werten für das erwartete Reaktionsprodukt Phenylnacnac₂Zn (**8**) überein (Tabelle 8).

Tabelle 8: Ergebnisse der Elementaranalyse [%] für Phenylnacnac₂Zn (**8**).

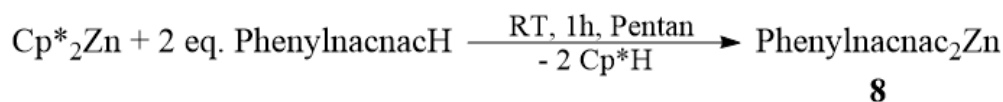
	Theoretisch	Gefunden
C	72.4	68.5
H	6.1	6.08
N	9.9	9.08

Die darauf folgende NMR-spektroskopische Analyse konnte die Annahme, dass es sich bei dem isolierten Feststoff um den Komplex **8** handelt, bestätigen. So sind die Signale der Protonen des Liganden im isolierten Feststoff deutlich verschoben gegenüber den chemischen Verschiebungen der freien, protonierten Form (Tabelle 9).

Tabelle 9: Chemische Verschiebungen [ppm] im ¹H-NMR-Spektrum von PhenylnacnacH und **8** in C₆D₆.

	PhenylnacnacH	8
CH ₃	1.86	1.71
CH	4.84	4.58
<i>o</i> -CH	6.93 - 7.18 (<i>o</i> -, <i>m</i> - und <i>p</i> -CH)	6.81
<i>m</i> -CH		6.92
<i>p</i> -CH		7.10
NH	13.21	—

Das Verschwinden des Signals, das auf die NH-Funktion des protonierten Liganden zurückzuführen ist, lässt ebenso den Schluss zu, dass die Bildung des Komplexes **6** tatsächlich über den vorgeschlagene Mechanismus, also über den Transfer eines Protons vom PhenylnacnacH auf die Cp*-Reste der Ausgangsverbindung, verläuft (Schema 13).



Schema 13: Synthese von Phenylnacnac₂Zn (**8**).

Die Deprotonierung der NH-Funktion bei der Reaktion zwischen PhenylnacnacH und Cp^*_2Zn lässt sich ebenfalls mit Hilfe von IR-spektroskopischen Messungen verfolgen. Die markierten Flächen deuten den Bereich an, in dem üblicherweise NH-Valenzschwingungen als breite Bande in einem IR-Spektrum auftauchen. Während dies im Spektrum des freien Liganden (Abbildung 31) deutlich zu sehen ist, lassen sich im Spektrum von Verbindung **8** im gleichen Bereich nur noch die Banden der verschiedenen CH-Valenzschwingungen erkennen (Abbildung 32).

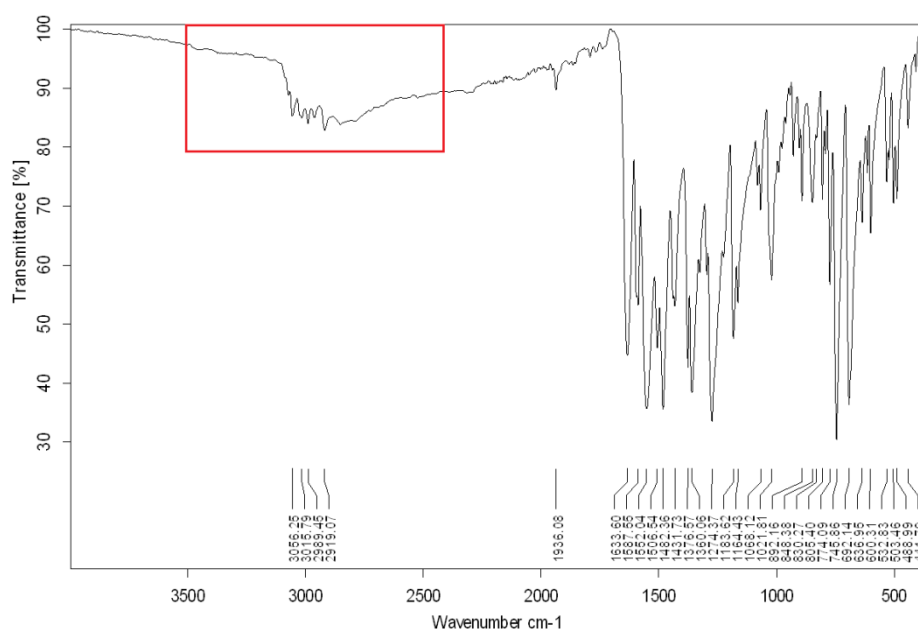


Abbildung 31: IR-Spektrum von PhenylnacnacH.

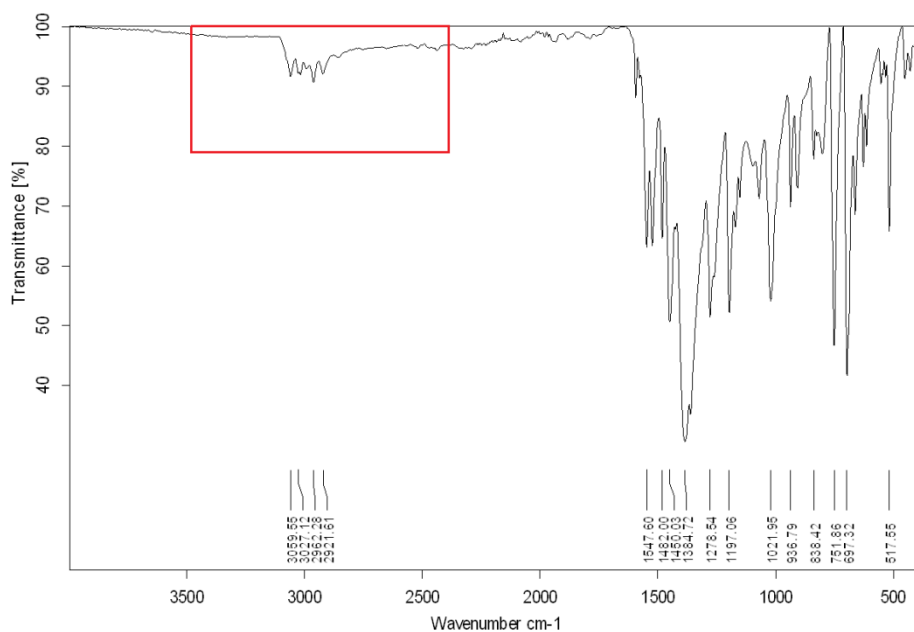
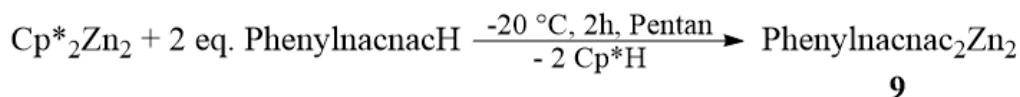


Abbildung 32: IR-Spektrum von **8**.

Im Anschluss an die erfolgreiche Synthese von Phenylnacnac₂Zn sollte eine mögliche Synthese der entsprechenden niedervalenten Spezies untersucht werden. Hierzu wurde Cp*₂Zn durch Cp*₂Zn₂ als Ausgangsverbindung der Umsetzungen ersetzt. Des Weiteren wurde die Reaktionstemperatur auf Grund der Thermoempfindlichkeit von Decamethyldizinkocen von Raumtemperatur auf -20°C verringert.



Schema 14: Synthese von Phenylnacnac₂Zn₂ (9).

Nach 2 h bei -20 °C und weiteren 12 h Lagerung bei -80°C konnte einmalig ein hellgelber Feststoff isoliert werden. Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Analyse deuten auf die Bildung von Phenylnacnac₂Zn₂ (**9**) hin, da die gemessenen chemischen Verschiebungen weder dem freien Liganden noch der entsprechenden oxidierten Spezies Phenylnacnac₂Zn zugeordnet werden können.

Tabelle 10: Chemische Verschiebungen [ppm] im ¹H-NMR-Spektrum von PhenylnacnacH, Verbindung 8 und Verbindung 9 in C₆D₆.

	PhenylnacnacH	8	9
<i>CH</i> ₃	1.86	1.71 (1.713)	1.71 (1.707)
<i>CH</i>	4.84	4.58	4.77
<i>o-CH</i>	6.93 - 7.18 (<i>o</i> -, <i>m</i> - und <i>p-CH</i>)	6.81	6.61
<i>m-CH</i>		6.92	6.93
<i>p-CH</i>		7.10	7.09
<i>NH</i>	13.21	—	—

Ebenfalls mit Hilfe von NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnte im Filtrat der Reaktionsmischung Cp*H nachgewiesen werden (Abbildung 33), welches sich nach dem in Schema 14 vorgeschlagenen Reaktionsweg neben dem Komplex Phenylnacnac₂Zn₂ bilden sollte und somit die Annahme der Bildung von **9** unterstützt.

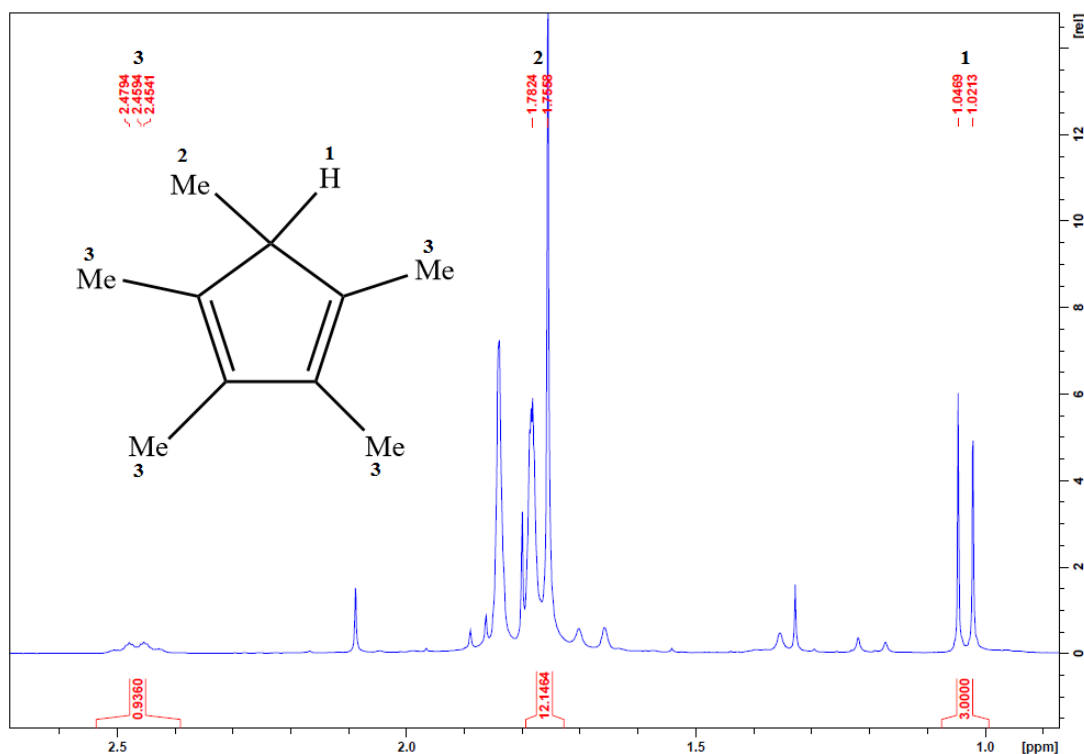


Abbildung 33: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums des Filtratrückstandes der Umsetzung von Cp^*_2Zn_2 mit PhenylnacnacH; zur übersichtlicheren Darstellung sind nur die Signale markiert, die Cp^*H zugeordnet werden können.

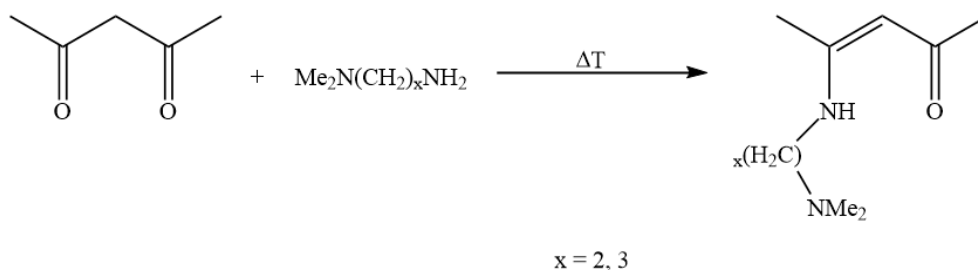
Die Durchführung weiterer Analysen, wie z.B. die Messung von IR-Spektren oder die Bestimmung der Elementzusammensetzung, war auf Grund der Thermolabilität von **9** nicht möglich. So zersetzt sich der ursprünglich blassgelbe Feststoff innerhalb weniger Minuten unter Bildung von elementarem Zink, was auf eine Disproportionierungsreaktion einer zuvor gebildeten Zn(I) -Spezies, in diesem Fall also $\text{Phenylnacnac}_2\text{Zn}_2$, hinweist.

Die Untersuchungen zur Verwendung des β -Diketiminat-Liganden PhenylnacnacH zur Bildung von Zn -Komplexen durch Protonierung der Cp^* -substituierten Verbindungen Decamethylzinkocen und des entsprechenden Dizinkocens zeigen, dass dieser Reaktionsweg grundsätzlich für die Synthese der Verbindungen $\text{Phenylnacnac}_2\text{Zn}$ und $\text{Phenylnacnac}_2\text{Zn}_2$ geeignet ist. Die Ergebnisse der Umsetzungen der niedervalenten Verbindung Cp^*_2Zn_2 mit PhenylnacnacH weisen, unter gleichzeitiger Berücksichtigung der bisherigen Erkenntnisse aus den Reaktionen mit den Liganden *iso*-Propyl-, Mes- und DippnacnacH, jedoch darauf hin, dass ein in 2,6-Position substituierter Phenylring an den Stickstoffatomen der β -

Diketiminat-Liganden das Mindestmaß an sterischer Abschirmung für die längerfristige Stabilisierung der niedervalenten Zink-Einheit bietet.

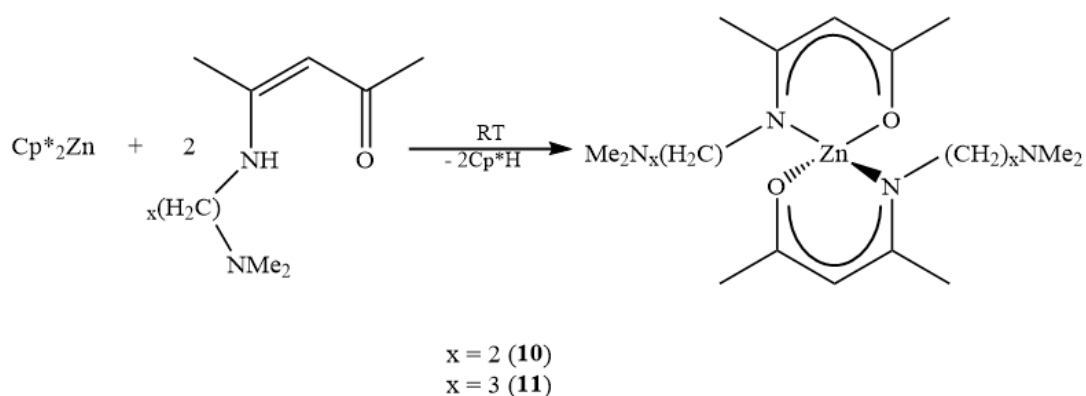
Wie in Abbildung 27 b) bzw. f - h) bereits zu sehen war, kann eine geringere sterische Abschirmung eines kleineren Liganden durch die Verwendung von zusätzlichen *Lewis*-Basen, die die Koordinationssphäre der Zink-Atome absättigen, kompensiert werden. In Abhängigkeit von der Donorstärke und Größe dieser Basen kann es jedoch, wie bei der Verwendung von besonders raumfordernden Liganden auch, dazu kommen, dass die subvalenten Zink-Zink-Bindungen so stark abgeschirmt sind, dass potentielle Folgereaktionen grundsätzlich verhindert werden. Eine optimale Base sollte also flexibel an das $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Zentrum koordinieren können, d.h. unter regulären Bedingungen an die Zink-Atome koordinieren und so zur Stabilität der niedervalenten Zink-Verbindung beitragen. Die Stärke der dativen Bindung sollte jedoch nur so stark ausgeprägt sein, dass sich die Base bei Zugabe eines weiteren Substrats vom Zink-Atom lösen lässt und auf diese Weise die Reaktion zwischen dem Substrat und dem Zn(I)-Komplex ermöglicht.

Zu diesem Zweck wurde ein Ketoiminat-Ligand synthetisiert, der neben einem Sauerstoffatom ein Stickstoff-Atom enthält, das eine C_2 - bzw. C_3 -Seitenkette mit zusätzlicher Aminfunktion trägt (Schema 15). Auf diese Weise konnte ein drittes Donor-Atom in den Liganden eingebaut werden, das als intramolekulare Base fungieren und so durch die Erhöhung der Koordinationszahl auf Vier an jedem Zink-Atom zur Stabilisierung einer niedervalenten Spezies beitragen kann. Bei der Umsetzung dieses Liganden mit der oxidierten Spezies Cp^*_2Zn wurde hingegen erwartet, dass es lediglich zu einer N,O-Koordination des Liganden-Grundgerüsts ohne Beteiligung des Seitenarmes kommt, was die Bildung eines Komplexes mit ebenfalls tetraedrisch koordinierten Zinkatomen zur Folge hätte.



Schema 15: Synthese der tridentaten Liganden $\text{OC}(\text{Me})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2)_x\text{NMe}_2$.

Tatsächlich reagiert Cp^*_2Zn mit jeweils zwei Äquivalenten der tridentaten Liganden zu den entsprechenden Komplexen $\text{Zn}\{\text{HC}(\text{CMe})_2(\text{O})[\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2]\}_2$ (**10**) bzw. $\text{Zn}\{\text{HC}(\text{CMe})_2(\text{O})[\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2]\}_2$ (**11**) (Schema 16).



Schema 16: Synthese der Komplexe **10** und **11**.

Verbindung **10** (Abbildung 34) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

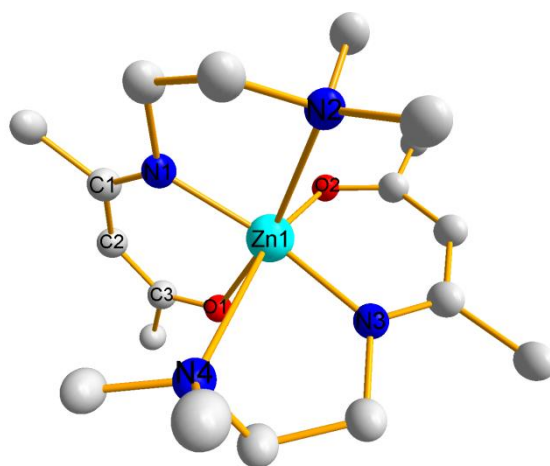


Abbildung 34: Molekülstruktur von **10** (zur besseren Übersicht wird auf die Darstellung der H-Atome verzichtet).

Das Zinkatom wird durch zwei β -Ketoiminat-Moleküle koordiniert. Obwohl die Bindungslängen zwischen dem zentralen Zinkatom und den Stickstoffatomen der Seitenarme deutlich länger sind, als die Abstände zu den Stickstoffatomen des

Ketoiminat-Grundgerüsts (Zn1-N2 / N4 2.4042(12) / 2.8075(13) Å; Zn1-N1 / N3 2.0445(12) / 2.0423(12) Å), liegen sie doch innerhalb der Summe der *van-der-Waals*-Radien.^[31,55,56] Gleiches gilt für die Zn1-O1- bzw. Zn1-O2-Bindungslängen mit 2.0518(10) bzw. 2.0171(10) Å.^[31,55,56] Auch die deutlich erkennbare Orientierung der Stickstoffatome der Seitenarme zu dem Metallatom lässt auf eine direkte, wenn auch schwache, Zn-N-Wechselwirkung schließen. Für das Zinkatom ergibt sich hieraus eine eher ungewöhnliche, verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre mit Bindungswinkeln, die zwischen Werten von 72.46 bis zu 169.13° variieren.⁸ In Tabelle 11 sind einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **10** zusammengestellt.

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von 10.

	Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]
Zn1-N1	2.0445(12)	N1-Zn1-O1	90.70(4)
Zn1-N3	2.0403(12)	N1-Zn1-O2	107.25(4)
Zn1-N2	2.4042(12)	N2-Zn1-O1	169.13(4)
Zn1-N4	2.8075(13)	N3-Zn1-O2	93.99(4)
Zn1-O1	2.0518(10)	N3-Zn1-N4	72.46(4)
Zn1-O2	2.0171(10)	N1-Zn1-N3	156.94(5)
C1-N1	1.3084(18)		
C1-C2	1.4244(19)		
C2-C3	1.3839(19)		
C3-O1	1.2777(18)		

Trotz der, wie bereits anhand der Bindungslängen diskutiert, eher schwachen Wechselwirkungen zwischen dem zentralen Zink-Atom und den Stickstoffatomen der tertiären Amin-Funktionen der Seitenarme, lassen sie sich auch in Lösung nachweisen. So lassen sich im ¹H-NMR-Spektrum von **10** jeweils ein Signal für jedes Proton der diastereotopen CH₂-Gruppen beobachten, während im Spektrum des protonierten Liganden auf Grund der chemischen Äquivalenz jeweils ein Signal pro Methylen-Gruppe zu sehen ist (Tabelle 12).

⁸ In einem idealen Oktaeder beträgt der Bindungswinkel zwischen benachbarten Liganden 90°.

Tabelle 12: Chemische Verschiebungen der Protonen der Methylengruppen im freien Liganden und in **10** (gemessen in CDCl_3 und angegeben in ppm).

	$\text{OC}(\text{Me})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$	10
$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$	3.31	3.39
		3.29
$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$	2.47	2.49
		2.35

Betrachtet man das in Abbildung 35 dargestellte Kalottenmodell von **10**, so erkennt man die besonders effektive sterische Abschirmung des Zink-Atoms (hellblau) durch den tridentaten Liganden. Auf Basis dieser Ergebnisse wurde der Ligand in einem nächsten Schritt mit Cp^*Zn_2 umgesetzt, um zu prüfen, ob die Abschirmung des β -Ketoiminats ausreicht, um die deutlich labilere $\text{Zn}(\text{I})$ -Spezies zu stabilisieren.

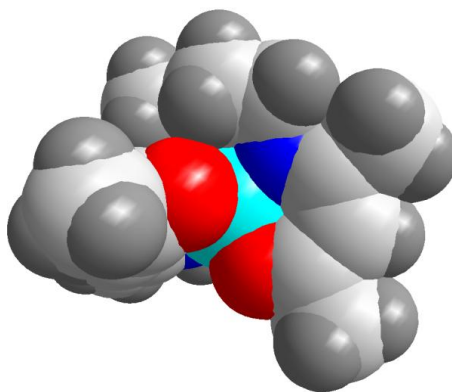


Abbildung 35: Kalottenmodell von Verbindung **10**.

Reaktionen zwischen Decamethyldizinkocen und zwei Äquivalenten des Liganden führten bei Temperaturen von 0°C innerhalb weniger Minuten zur Bildung von elementarem Zink. Dies kann auf eine Bildung des gewünschten Komplexes $\text{Zn}_2\{\text{HC}(\text{CMe})_2(\text{O})[\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2]\}_2$ und seinem anschließenden Zerfall unter Disproportionierung in Zink und eine entsprechende Zink(II)-Spezies zurückgeführt werden. Eine ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung des Rückstands der Reaktionslösung unterstützen diese Vermutung. So finden sich in diesem Spektrum Signale, die sich Cp^*H zuordnen lassen, was auf eine anfängliche Protonierung der Cp^* -Reste durch den Liganden schließen lässt. Ebenso finden sich Signale, die zu

Verbindung **10** zugehörig sind, was die anschließende Disproportionierung der gebildeten subvalenten Spezies belegt (Abbildung 36).

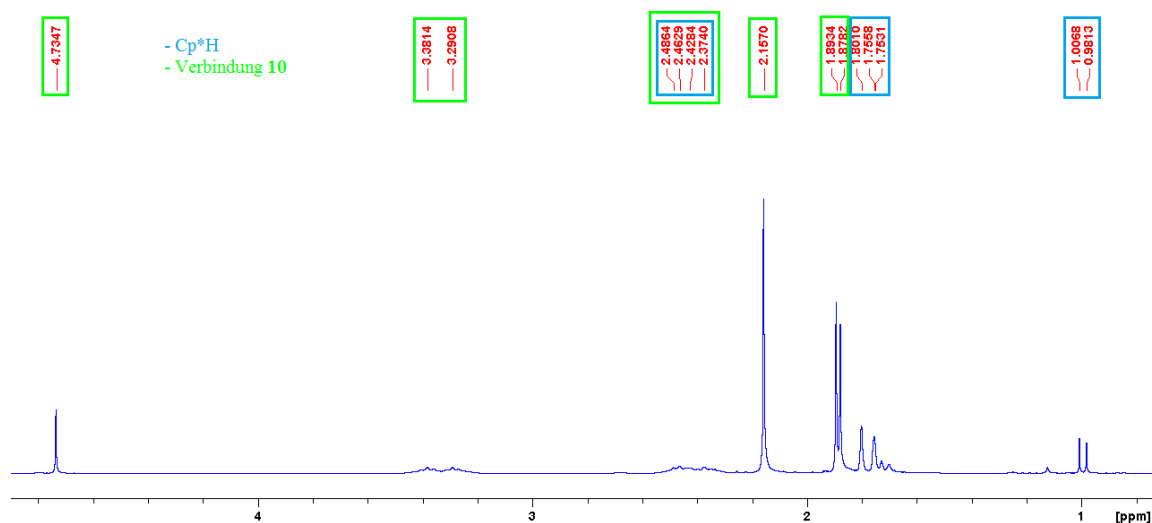
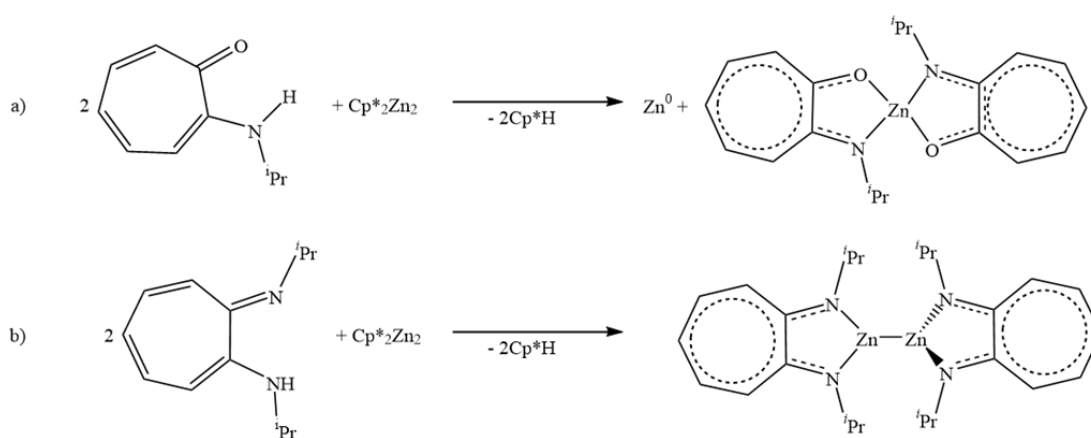


Abbildung 36: ^1H -NMR-Spektrum des Rückstandes der Umsetzung von Cp^*_2Zn_2 mit zwei Äquivalenten des tridentaten Liganden; zur besseren Übersicht sind die zu einem Nebenprodukt gehörenden Signale jeweils in der gleichen Farbe markiert.

In weiteren Versuchen die Verbindung $\text{Zn}_2\{\text{HC}(\text{CMe})_2(\text{O})[\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2]\}_2$ zu isolieren, wurde die Reaktionstemperatur von 0°C auf -30°C gesenkt. Jedoch konnte auch so keine ausreichende Stabilisierung des niedervalenten Komplexes erzielt werden, da bereits nach kurzer Reaktionszeit Disproportionierung beobachtet werden konnte. Eine weitere Verringerung der Temperatur führt lediglich dazu, dass es, u.a. auf Grund der geringen Löslichkeit von Cp^*_2Zn_2 bei Temperaturen unterhalb von -30°C , zu keiner Reaktion mehr kommt. Eine leichte Steigerung des sterischen Anspruchs des Liganden durch den Austausch der Methylgruppen an den tertiären Stickstoffatomen der Seitenketten gegen Ethylreste konnte ebenfalls keine Isolierung der niedervalenten Verbindung erzielen. Es wird vermutet, dass vor allem die Keto-Funktion des Ligandengrundgerüsts für die unzureichende Stabilisierung des $\text{Zn}(\text{I})$ -Komplexes verantwortlich ist. So kann der durch die zusätzliche Metall-Metall-Bindung geschaffene Raum auf Grund der fehlenden Substituenten an den Sauerstoff-Atomen nicht ausreichend abgeschirmt werden, was den Zerfall durch Disproportionierung erheblich begünstigt.

Diese These wird gestützt durch ähnliche Beobachtungen, die bereits 2010 im Rahmen einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Peter Roesky* vom

Karlsruher Institut für Technologie gemacht wurden. In diesen Studien wurde Cp^*_2Zn_2 mit dem *N,O*-chelatisierenden Liganden 2-(*iso*-Propylamino)tropon umgesetzt. Parallel dazu wurde die gleiche niedervalente Ausgangsverbindung von Roesky et al. mit einer *N,N'*-chelatisierenden Variante des Liganden zur Reaktion gebracht. Während Umsetzungen von Cp^*_2Zn_2 mit dem Liganden 2-(*iso*-Propylamino)tropon stets unter Disproportionierung verliefen und somit nur der Zn(II)-Komplex $[(\text{iso-PrAT})_2\text{Zn}]$ erhalten werden konnte, führte ein Austausch des Sauerstoff-Atoms gegen einen weiteren *N-iso*-Propyl-Rest zur Isolierung der niedervalenten Spezies $[(\text{iso-Pr}_2\text{ATI})_2\text{Zn}]_2$ (Schema 17).^[63,74]

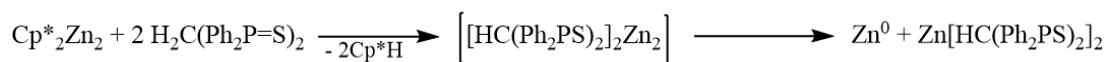


Schema 17: Reaktionsschemata der Umsetzungen von Cp^*_2Zn_2 mit 2-(*iso*-Propylamino)tropon und *N-iso*-Propyl-2-(*iso*-propylamino)troponimin.

Bereits in diesem Zusammenhang konnte darauf geschlossen werden, dass die Verwendung von *N,O*- oder ggf. *O,O'*-chelatisierenden Liganden stets mit großen Schwierigkeiten bezüglich der Stabilisierung niedervalenter Spezies einhergehen. Die häufig gefundene zusätzliche Basenstabilisierung bei der Verwendung von Liganden, deren Donorfunktion sauerstoffbasiert ist, spricht ebenfalls dafür (vgl. Abbildung 27 f - h).^[53,54]

Auch der Austausch von Stickstoff gegen andere Heteroatome als Sauerstoff innerhalb eines Liganden führt zur Destabilisierung der niedervalenten Spezies, sofern diese Heteroatome keine weiteren Substituenten tragen können. So konnte gezeigt werden, dass der Ligand $\text{H}_2\text{C}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2$, der zur Gruppe der Phosphoranmethanid-Liganden gehört, mit denen bereits einige Zn(I)-Komplexe synthetisiert werden konnten,^[64] mit der oxidierten Ausgangsverbindung Cp^*_2Zn den

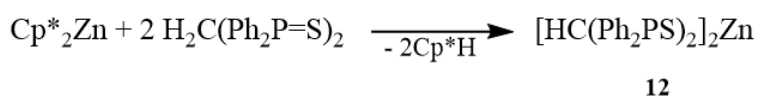
stabilen Komplex $\{\text{Zn}[\text{HC}(\text{Ph}_2\text{PS})_2]_2\}$ (**12**) bildet, während Decamethyldizinkocen lediglich unter Bildung und sofortiger Disproportionierung der subvalenten Verbindung $\{\text{Zn}_2[\text{HC}(\text{Ph}_2\text{PS})_2]_2\}$ reagiert (Schema 18).



Schema 18: Reaktionsschema der Umsetzung von Cp^*_2Zn_2 mit $\text{H}_2\text{C}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2$.

Offensichtlich führt auch hier der Austausch der Stickstoffatome, die in dem homoleptischen Komplex $\{\text{Zn}_2[\text{HC}(\text{Ph}_2\text{PNR})_2]\}$ mit sterisch anspruchsvollen Phenyl-Gruppen und in den heteroleptischen Komplexen $\{\text{Cp}^*\text{ZnZn}[\text{HC}(\text{Ph}_2\text{PNR})_2]\}$ mit Phenyl-, TMS- oder Dipp-Gruppen substituiert sind, gegen die unsubstituierten Schwefel-Atome, zu keiner ausreichenden Abschirmung der zentralen $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Einheit mehr. Wie bereits bei den Versuchen zur Synthese einer durch tridentate Liganden stabilisierten Zn(I)-Spezies beobachtet, kann auch hier keine nennenswerte Verbesserung der Komplexstabilität durch das Herabsetzen der Reaktionstemperatur erzielt werden.

Im Gegensatz zur niedervalenten Spezies bildet sich **12** bereits nach zweistündiger Reaktionszeit bei Raumtemperatur (Schema 19).



Schema 19: Synthese von Verbindung **12**.

Kristalle von **12** können nach weiteren 12 h Lagerung isoliert werden. Der Komplex **12** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 37).

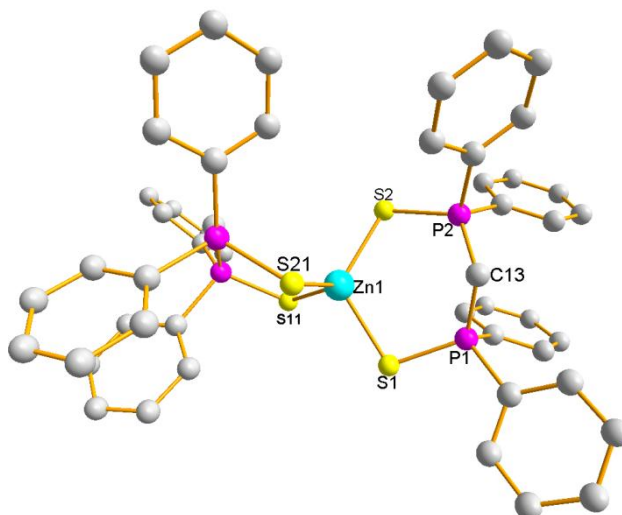


Abbildung 37: Molekülstruktur von **12** (zur besseren Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung von H-Atomen verzichtet).

Das Zink-Atom ist tetraedrisch von zwei monoanionischen Bis(thiophosphinoyl)-methanid-Liganden koordiniert, die als *S,S'*-chelatisierende Liganden fungieren. Die identischen Bindungslängen für alle vier Zn-S-Bindungen (2.3484 Å) belegen eine vollkommen äquivalente Koordination aller vier Schwefel-Atome an das zentrale Zink-Atom. Die verschiedenen Zn-S-Bindungswinkel weichen mit Werten zwischen 98.6° und 116.1° leicht vom perfekten Tetraederwinkel ab. Den gleichen Koordinationsmodus findet man ebenfalls in den entsprechenden Lithium-^[75] und Cobalt-Bis(thiophosphinoyl)-methanid-Komplexen^[76]. Im Gegensatz hierzu koordiniert der mono- bzw. dianionische Ligand $[\text{HC}(\text{Ph}_2\text{PS})_2]^-$ bzw. $[\text{C}(\text{Ph}_2\text{PS})_2]^{2-}$ in verschiedenen Komplexen mit Metallen der Gruppen 13 und 14 über das Kohlenstoffatom des Liganden-Grundgerüsts.^[75,77] Die beiden $\text{ZnS}_2\text{P}_2\text{C}$ -Ringe in **12** stehen orthogonal zueinander und liegen in der sogenannten Wannen-Konformation vor. Während die P-C-Bindungen in **12** (P1-C13 1.7168(15) Å; P2-C13 1.7165(14) Å) deutlich kürzer als im freien Liganden (1.829(3) Å) sind, beobachtet man für die P-S-Bindungen eine Aufweitung durch die Koordination der Schwefel-Atome an das Zink-Atom (**12**: S1-P1 2.0319(8) Å, S2-P2 2.0422(6) Å; $[\text{H}_2\text{C}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2]$: S-P 1.944(1) Å).^[78] Dies deutet auf eine Aufhebung der P=S-Doppelbindung und einer stattdessen auftretenden π -Delokalisierung der Elektronen über das $\text{S}_2\text{P}_2\text{C}$ -Gerüst hin.

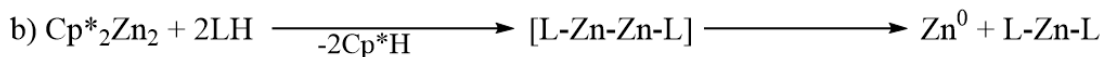
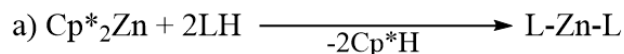
Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für 12.

	Bindungslängen [\AA]		Bindungswinkel [$^\circ$]
Zn1-S1	2.3484(4)	S1-Zn1-S2	116.089(15)
Zn1-S2	2.3484(6)	S1-Zn1-S21	104.643(16)
Zn1-S11	2.3484(4)	S1-Zn1-S11	98.62(2)
Zn1-S21	2.3484(6)	S2-Zn1-S21	115.84(3)
P1-C13	1.7168(15)		
P2-C13	1.7165(14)		
S1-P1	2.0319(8)		
S2-P2	2.0422(6)		

3.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der Substitutionsreaktionen

Wie die Ergebnisse der Umsetzungen von Cp^*_2Zn und Cp^*_2Zn_2 mit verschiedenen H-aziden Verbindungen gezeigt haben, spielt die Oxidationsstufe des Zink-Atoms der Ausgangsverbindung eine entscheidende Rolle für den Verlauf der Reaktion. So reagieren alle ausgewählten Liganden LH mit der oxidierten Verbindung Decamethylzinkocen unter Übertragung von jeweils zwei Protonen auf die Cp^* -Reste und anschließender Substitution durch die anionischen Ligandenfragmente L^- zu einem neuen Komplex L_2Zn . Im Gegensatz hierzu kann für die Reaktionen mit der subvalenten Ausgangsverbindung Decamethyldizinkocen auf Grund von verschiedenen Hinweisen zwar von der Bildung der entsprechenden Komplexe L_2Zn_2 ausgegangen werden, jedoch sind die jeweiligen Produkte thermisch so instabil, dass sie sich innerhalb kürzester Zeit unter Disproportionierung zersetzen, was durch die Bildung von elementarem Zink und den Nachweis der Zn(II) -Verbindungen L_2Zn in den Rückständen der Reaktionslösungen belegt werden kann.

Allgemein kann also für die Reaktionen von Cp^*_2Zn und Cp^*_2Zn_2 mit den Ligandensystemen, die in dieser Arbeit untersucht wurden (PhenylnacnacH, $\text{OC(Me)C(H)C(Me)N(H)(CH}_2)_x\text{NMe}_2$, $\text{H}_2\text{C(Ph}_2\text{P=S)}_2$), folgendes verallgemeinertes Reaktionsschema postuliert werden (Schema 20):



Schema 20: Allgemeines Reaktionsschema der Umsetzungen von Cp^*_2Zn und Cp^*_2Zn_2 mit den in dieser Arbeit diskutierten Liganden LH.

Der hauptverantwortliche Faktor für die Labilität der Komplexe L_2Zn_2 wird in einer nicht ausreichenden kinetischen Stabilisierung der zentralen $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Einheit auf Grund eines zu geringen sterischen Anspruchs der Liganden vermutet. Auf diese Weise lässt sich erklären, dass es vor allem bei den Reaktionen mit den *N,O*- bzw. *S,S'*-chelatisierenden Liganden nicht geglückt ist ein niedervalentes Reaktionsprodukt isolieren zu können, da diese Liganden nicht an allen koordinierenden Heteroatomen zusätzliche sterisch anspruchsvolle Reste tragen können, wie es bei den Stickstoffatomen *N,N'*-chelatisierender Liganden der Fall ist.

Auch durch das Herabsetzen der Reaktionstemperatur konnte keine ausreichende Stabilisierung der intermediär gebildeten Zn(I)-Spezies erreicht werden. So scheint der Temperaturbereich, in dem es überhaupt erst zu einer Reaktion der beiden Komponenten kommt (in der Regel oberhalb von -30°C) stets auch ein Temperaturbereich zu sein, in dem die sofortige Zersetzung eintritt.

Eine mögliche Stabilisierung der Reaktionsprodukte durch zusätzliche *Lewis*-Basen ist grundsätzlich denkbar, führt jedoch vermutlich zur Bildung eines koordinativ vollständig abgesättigten und sterisch so stark abgeschirmten Komplexes, dass weitere Reaktionen mit diesen Komplexen als Ausgangsverbindungen ausgeschlossen wären. Das Finden einer vernünftigen Balance zwischen ausreichender Stabilisierung der kinetisch labilen Zink-Zink-Bindung und ihrer Zugänglichkeit für Folgereaktionen stellt demnach immer noch eine große Herausforderung bei der Synthese neuer Zn(I)-Verbindungen über Protonentransfer-induzierte Ligandenaustauschreaktionen dar.

3.3 Insertionsreaktionen

3.3.1 Theoretischer Hintergrund

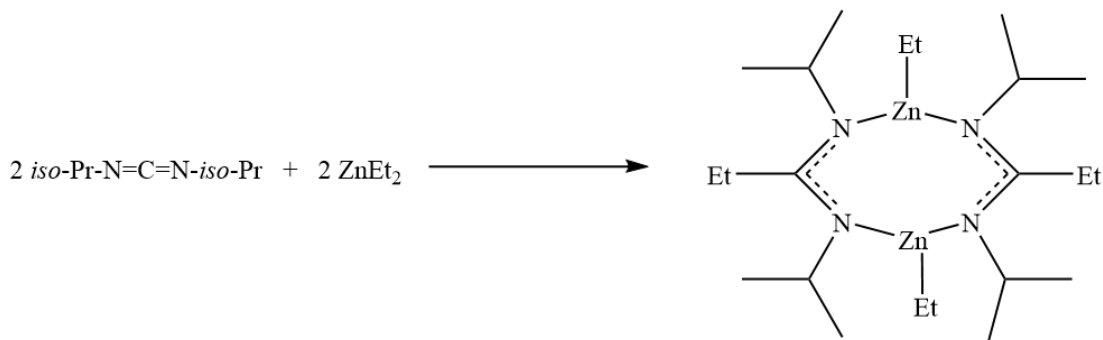
In der metallorganischen Chemie sind vor allem die Insertionsreaktionen von CO, Alkenen und Alkinen in Metall-Kohlenstoff-Bindungen bestehender Komplexe ein seit langem bekanntes und intensiv untersuchtes Reaktionsmuster. In der Regel verlaufen diese Einschubreaktionen intramolekular, also nach vorangegangener Koordination des ungesättigten Substrats an das Metallzentrum. Im zweiten Schritt kommt es zu einer Wanderung eines vorhandenen organischen Restes an das CO- bzw. Alken- oder Alkin-Fragment. Die Bezeichnung Insertionsreaktion bezieht sich also eher auf den Aufbau des gebildeten Produkts, während der Mechanismus besser durch eine intramolekulare Alkyl-Umlagerung beschrieben werden kann.^[1] Für CO ist eine solche Insertionsreaktion nach dem von *Hans Schulz* und *Helmut Pichler* postulierten Mechanismus ein zentraler Schritt bei der industriell bedeutenden *Fischer-Tropsch-Synthese*.^[79]

Neben CO und Alkenen können auch eine Vielzahl anderer ungesättigter Verbindungen wie Carbodiimide, Isocyanate, N₂O oder O₂ in Insertionsreaktionen eingesetzt.^[80,81] Auf diese Weise ist es in der Vergangenheit bereits häufig gelungen zahlreiche interessante Metall-Komplexe unter Aktivierung kleiner Moleküle durch Insertion zu synthetisieren, wobei die Vielfalt der zugänglichen Verbindungen nicht nur von den zahlreichen Substraten, die eingesetzt werden können, abhängt, sondern gleichermaßen von der Art der Bindung, in der die Insertion formal stattfindet.^[82]

Auch im Bereich der metallorganischen Zink-Verbindungen lassen sich einige Beispiele für erfolgreiche Insertionsreaktionen finden. So konnten *Lewiński* et al. zeigen, dass verschiedene Zink-Alkyl-Verbindungen mit molekularem Sauerstoff unter Insertion zu den entsprechenden Peroxo-Verbindungen umgesetzt werden können.^[81,83] *Schulz* et al. berichteten bereits über verschiedene Beispiele der Insertion von CO₂ in Zn-H- bzw. Zn-C-Bindungen unter Bildung von Formato- bzw. Carboxylat-Komplexen. In beiden Fällen gelingt die Aktivierung des CO₂-Moleküls in hohen Ausbeuten ohne die Beteiligung eines Katalysators.^[84,85]

Des Weiteren berichteten *Schulz* et al. über die erfolgreiche Insertion von C(N-*iso*-Pr)₂, einer zu CO₂ isoelektronischen, sterisch anspruchsvolleren Verbindung, in eine

Zn-C-Bindung der Ausgangsverbindung ZnEt_2 unter Bildung des neuartigen Amidinat-Komplexes $[\{\text{EtC}(\text{N-iso-Pr})_2\}\text{ZnEt}]_2$ (Schema 21).^[86] Neben der Reaktion von Zinkalkyl-Verbindungen mit protonierten Amidin-Liganden bzw. Zink-Halogeniden mit den Alkalimetall-Salzen dieser Liganden, ist die Insertion von Carbodiimiden also eine weitere Möglichkeit zur Einführung der entsprechenden *N,N'*-chelatisierenden Liganden in einen Metall-Komplex.

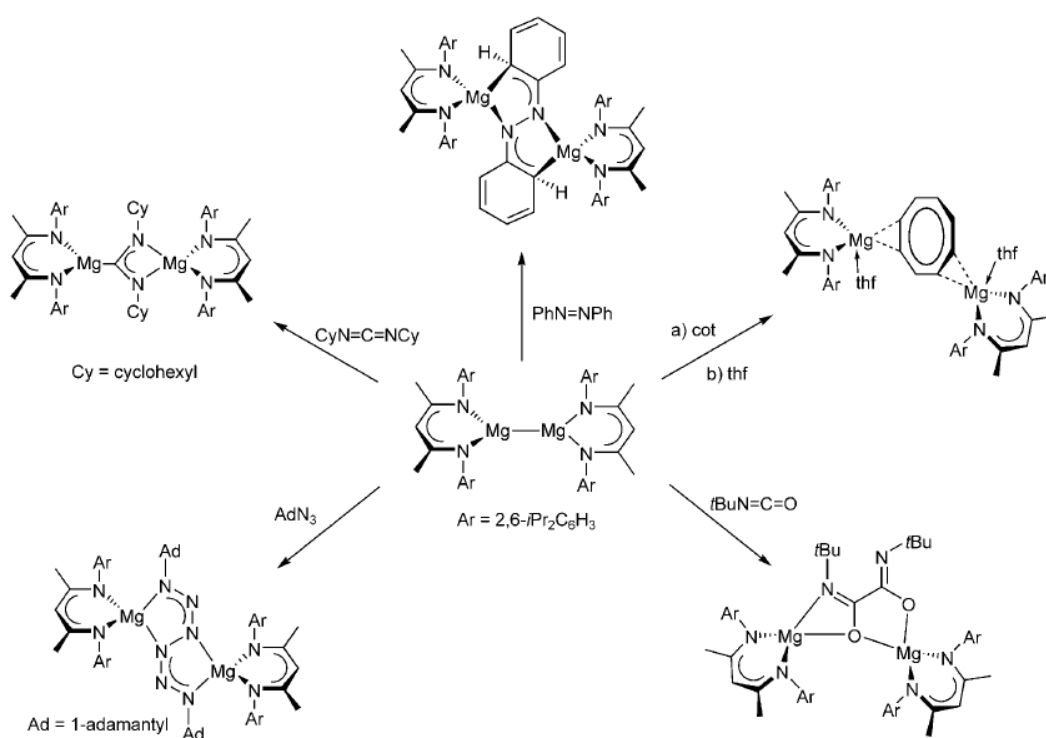


Schema 21: Synthese von $[\{\text{EtC}(\text{N-iso-Pr})_2\}\text{ZnEt}]_2$.

Interessanterweise lässt sich für die analoge Reaktion von ZnMe_2 mit Diisopropylcarbodiimid bzw. Dicyclohexylcarbodiimid die Bildung multinuklearer Amidinat-Zink-Komplexe beobachten, was auf eine an die Insertion anschließende C-H-Aktivierung schließen lässt.^[87] Im Gegensatz hierzu führt die Umsetzung von Dimethylzink mit verschiedenen Isocyanaten (*iso*-Pr-NCO, *tert*-Bu-NCO) zur Bildung der Amidat-Zink-Komplexe $[\text{MeZnOC}(\text{Me})\text{NR}]_x$ ($\text{R} = \text{iso-Pr}, \text{tert-Bu}$), die in ihrer Struktur $[\{\text{EtC}(\text{N-iso-Pr})_2\}\text{ZnEt}]_2$ ähneln.^[88] Weitere heteroleptische Zink-Komplexe konnten durch die Insertion der Heterokumulene CO_2 , $\text{C}(\text{N-iso-Pr})_2$ sowie *tert*-Bu-NCO in die Zn-H-Bindung des β -Diketiminat-Komplexes MesnacnacZnH isoliert werden.^[84]

In den oben genannten Beispielen sowie in allen mononuklearen Metall-Organyle- und -Komplexen kann die Insertion von ungesättigten Substraten jeweils nur in die vorhandenen M-R- bzw. M-L-Bindungen stattfinden, während es in binuklearen Komplexen auch zur Insertion in die Metall-Metall-Bindungen kommen kann. So berichteten Uhl et al. über die erfolgreiche Insertion von CS_2 , Phenyl- und *tert*-Butylisonitril in die Al-Al-Bindung von Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]-dialuminium.^[89] Sekiguchi et al. gelang die Synthese eines Si_2N_2 -Biradikals durch die Insertion eines sterisch anspruchsvollen Azobenzols in die Si-Si-Dreifachbindung

eines Disilins.^[90] Besonders umfassende Studien wurden von Jones et al. mit dem niedervalenten Mg(I)-Komplex $\text{Dippnacnac}_2\text{Mg}_2$ durchgeführt (Schema 22).^[91] Es konnte gezeigt werden, dass sich die subvalente Ausgangsverbindung einer Vielzahl an ungesättigten Substraten gegenüber als 2c/2e-Reduktionsmittel verhält. Bei den jeweiligen Reaktionsprodukten handelt es sich demnach um oxidierte Mg-Komplexe, in denen die direkte Mg-Mg-Bindung durch die Insertion von einem Äquivalent der ungesättigten Verbindung aufgebrochen wurde.

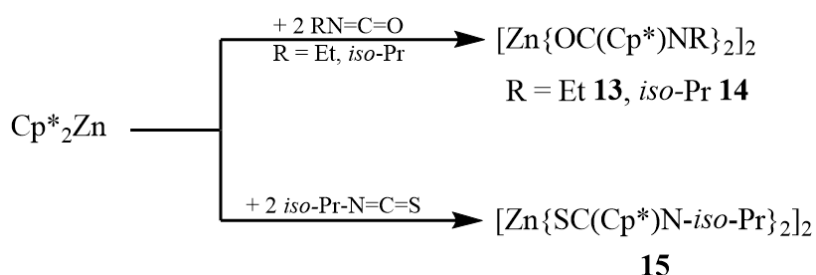


Schema 22: Ergebnisse der Insertionsstudien von Jones et al.^[91]

3.3.2 Ergebnisse der Insertionsreaktionen

Auf Grund des seit Langem bestehenden Interesses unserer Arbeitsgruppe an Insertionsreaktionen von Heterokumulenen in Zn-R-Bindungen und den parallel laufenden Studien zur Reaktivität der Cp*-substituierten Zink-Verbindungen Decamethylzinkocen und Decamethyldizinkocen, war die Idee naheliegend, diese beiden Forschungsfelder zu kombinieren. Da bereits gezeigt werden konnte, dass verschiedene Isocyanate in die Zn-C-Bindung von ZnMe₂ insertieren,^[88] sollte in einem weiteren Schritt überprüft werden, in wie weit dieses Reaktionsmuster auf die Zn-C-Bindungen von Cp*₂Zn übertragbar ist.

Tatsächlich verlaufen die Umsetzungen von Cp*₂Zn mit jeweils zwei Äquivalenten EtNCO, *iso*-PrNCO und *iso*-PrNCS unter Insertion der Isocyanat- bzw. Isothiocyanat-Moleküle in die Zn-C-Bindungen (Schema 23).



Schema 23: Synthese der Verbindungen 13 - 15.

Es wurde erwartet, dass bei der Reaktion jeweils ein Äquivalent des eingesetzten Heterokumulens in eine Zn-Cp*-Bindung unter Bildung einer *N,O*- bzw. *N,S*-chelatisierenden Amidat-/ Thioamidat-Gruppe insertiert und die Reaktionsprodukte dementsprechend die in Abbildung 38 gezeigten Strukturen besitzen.

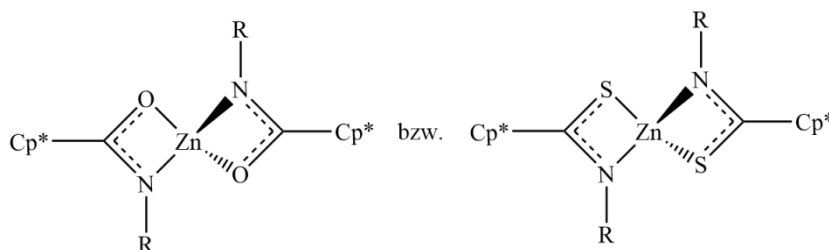


Abbildung 38: Schematische Darstellung der erwarteten Insertionsprodukte.

Die Auswertung der ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **13** - **15** bestätigten diese Annahme zunächst. So lassen sich jeweils ein Signalsatz für die Protonen der Cp*-Ringe und ein Signalsatz für die Ethyl- bzw. *iso*-Propyl-Protonen der Amidat- und Thioamidat-Gruppen erkennen (Tabelle 14).

Tabelle 14: ^1H -NMR-Daten der Verbindungen **13** - **15** (die chemischen Verschiebungen sind angegeben in ppm und wurden in C_6D_6 bzw. CDCl_3 gemessen).

		13	14	15
R = Et	CH_2CH_3	1.15	—	—
	CH_2CH_3	2.95	—	—
R = <i>iso</i> -Pr	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	—	1.18	0.85
	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	—	3.41	3.21
Cp*	C_5Me_5	1.58, 1.68, 1.96	1.60, 1.69, 1.99	1.36, 1.74, 1.82

Die Röntgenstrukturanalyse von **14** ergab jedoch, dass es zur Bildung von Dimeren, in denen jeweils zwei Amidat-Gruppen *N,O*-verbrückend ($\mu, \eta^1: \eta^1$) und zwei Amidat-Gruppen *N,O*-chelatisierend (η^2) an die Zink-Atome koordinieren (Abbildung 39). Für die Verbindungen **13** und **15** wird eine entsprechende Struktur angenommen.

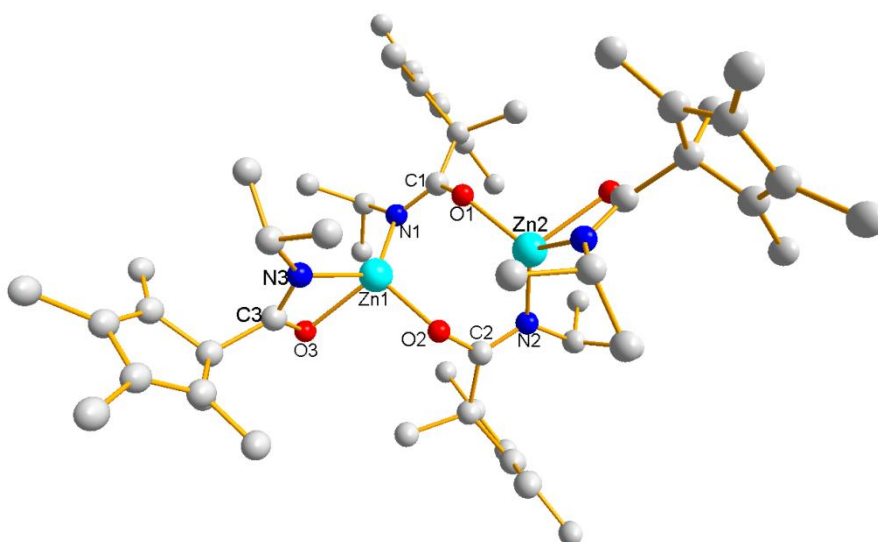


Abbildung 39: Molekülstruktur von **14** (zur besseren Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung von H-Atomen verzichtet).

Verbindung **14** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Beide Zink-Atome sind tetraedrisch koordiniert von jeweils einer *N,O*-chelatisierenden Amidat-Gruppe und einem N- bzw. O-Atom einer verbrückenden Amidat-Funktion, wobei die Bindungswinkel zwischen den beteiligten Atomen in einem Bereich von $63.64(6)^\circ$ bis $124.84(7)^\circ$ liegen, was für eine starke Verzerrung spricht. Das zentrale Strukturmotiv ist der achtegliedrige $\text{Zn}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{O}_2$ -Ring, der auf Grund von schwachen Zn1-O1 - bzw. Zn2-O2 -Wechselwirkungen eine Wannen-Konformation besitzt (Zn1-O1 2.665 Å; Zn2-O2 2.677 Å). Während sich die Zn-N-Bindungslängen des acht- und viergliedrigen Ringes kaum unterscheiden (Zn1-N1 1.9622(16) Å; Zn1-N3 1.9798(16) Å), zeigen die Zn-O-Bindungslängen deutliche Abweichungen voneinander. Demnach ist der Abstand eines Zink-Atoms zu einem verbrückend wirkenden Sauerstoffatom um ca. 0.2 Å länger als der Zn-O-Abstand innerhalb eines viergliedrigen ZnNCO -Ringes (Zn1-O2 1.9552(14) Å; Zn1-O3 2.1685(14) Å). Dies deutet bereits auf eher lokalisierte π -Elektronen innerhalb der η^2 -Einheit hin, was sich durch einen Vergleich der N-C- bzw. O-C-Bindungslängen bestätigen lässt. So lassen sich innerhalb des $\text{Zn}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{O}_2$ -Ringes fast identische Werte für die N1-C1 - bzw. O1-C1 -Bindungslängen finden (N1-C1 1.293(2) Å; O1-C1 1.292(2) Å), während sich die N3-C3 - bzw. O3-C3 -Bindungslängen stärker voneinander unterscheiden (N3-C3 1.312(3) Å; O3-C3 1.282(2) Å). Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel von **14** sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

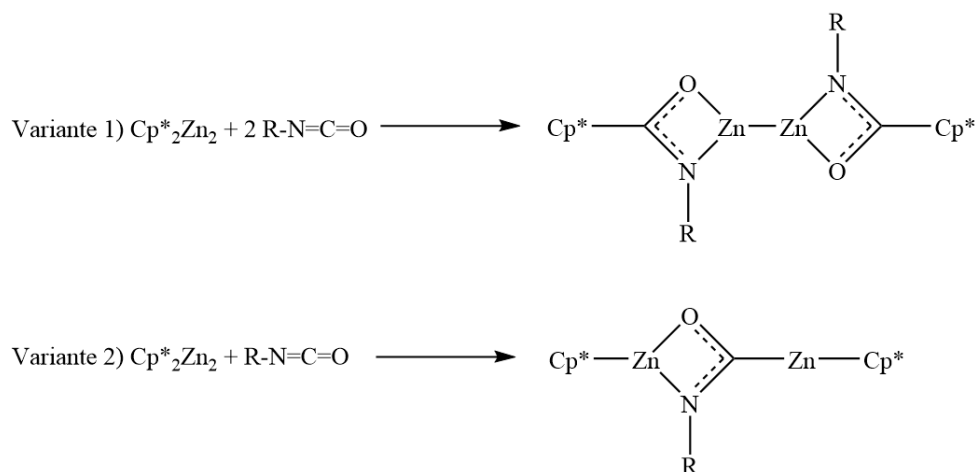
Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 14.

	Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]
Zn1-N1	1.9622(16)	N3-Zn1-O3	63.64(6)
Zn1-N3	1.9798(16)	N3-Zn1-N1	124.84(7)
Zn1-O2	1.9552(14)	O3-Zn1-N1	117.64(6)
Zn1-O3	2.1685(14)	O3-Zn1-O2	103.93(6)
N1-C1	1.293(2)	O2-Zn1-N1	118.84(6)
O1-C1	1.292(2)	O2-Zn1-N3	112.86(6)
N3-C3	1.312(3)		
O3-C3	1.282(3)		

Zusätzlich wurde eine ^1H -NMR-Messung bei -60°C durchgeführt. Jedoch konnte auch bei dieser Messung keine Aufspaltung der Protonen-Resonanzen der jeweiligen

organischen Reste beobachtet werden. Es kann also davon ausgegangen werden, dass es in Lösung zu schnellen Austauschprozessen zwischen den unterschiedlich koordinierenden Amidat- bzw. Thioamidat-Gruppen kommt, die auch bei tiefen Temperaturen schnell im Vergleich zur NMR-Zeitskala ablaufen.

Nachdem gezeigt werden konnte, dass die ausgewählten Isocyanate und Isothiocyanate in die Zn-C-Bindungen des Decamethylzinkocens insertieren, wurden die Reaktivitätsstudien auf die niedervalente Verbindung Cp^*_2Zn_2 ausgedehnt. Für diese Umsetzungen gibt es grundsätzlich zwei denkbare Reaktionswege, die in Schema 24 dargestellt sind. So ist in Analogie zu den Reaktionen mit Cp^*_2Zn eine Insertion der Heterokumulene in die Zn-C-Bindungen unter Beibehaltung der Metall-Metall-Bindung denkbar (Variante 1). Bei der zweiten denkbaren Variante, die bereits von Jones et al. bei vergleichbaren Reaktionen des niedervalenten Magnesiumkomplexes $\text{Dippnacnac}_2\text{Mg}_2$ beobachtet wurden,^[91] verläuft die Insertion unter Beteiligung der labilen Zink-Zink-Bindung. Als Reaktionsprodukt würde man in diesem Fall eine oxidierte und somit thermostabile Zink-Spezies erhalten.



Schema 24: Mögliche Reaktionspfade für die Umsetzungen von Cp^*_2Zn_2 mit Isocyanaten.

Auch wenn den Insertionsreaktionen keine Dissoziation der Ausgangsverbindung vorausgeht, so können die entsprechenden Dissoziationsenergien (E_{DE}) der Zn-Zn- und der Zn-Cp*-Bindungen dennoch Hinweise auf den bevorzugten Reaktionsverlauf liefern, da sie Informationen über die Stabilität der jeweiligen Bindung beinhalten. In Tabelle 16 sind die entsprechenden Werte, die von *Fang et al.* 2005 berechnet und publiziert wurden, dargestellt.^[39]

Tabelle 16: Theoretisch berechnete Dissoziationsenergien für die Zn-Zn- bzw. Zn-Cp*-Bindungen im Cp^*_2Zn_2 .^[39]

B3LYP/GEN		CCSD(T)/B3LYP/GEN	
$E_{DE}(\text{Zn-Zn})$	$E_{DE}(\text{Zn-Cp}^*)$	$E_{DE}(\text{Zn-Zn})$	$E_{DE}(\text{Zn-Cp}^*)$
67.2 kcal/mol	44.3 kcal/mol	41.9 kcal/mol	58.5 kcal/mol

Eine Auswertung der theoretisch berechneten Daten zeigt, dass diese auf den ersten Blick keine eindeutige Aussage über den vermutlich bevorzugten Reaktionsweg zulassen. Während nach der B3LYP/GEN-Methode die Zn-Zn-Bindung um mehr als 20 kcal/mol stabiler gegenüber der Zn-Cp*-Bindung ist und eine Insertion dementsprechend bevorzugt nach Variante 1 (Schema 24) ablaufen sollte, ergeben Berechnungen nach der CCSD(T)-Methode gegenteilige Daten. In diesem Fall ist die Dissoziationsenergie der Metall-Metall-Bindung um 16.6 kcal/mol niedriger als $E_{DE}(\text{Zn-Cp}^*)$, was einem bevorzugten Reaktionsverlauf nach Variante 2 entsprechen würde. Auf Grund von systematischen Fehlern bei DFT-Rechnungen nach der B3LYP/GEN-Methode, die mit Hilfe der CCSD(T)-Methode vermieden werden, sowie unter Berücksichtigung der Ergebnisse von *Jones et al.* und eigenen empirischen Beobachtungen hinsichtlich der Stabilität der Zink-Zink-Bindung, gilt eine Insertion von verschiedenen Substraten in die M-M-Bindung als wahrscheinlicher.

Tatsächlich lässt sich nach verschiedenen Untersuchungen, in denen neben den eingesetzten Heterokumulenen auch andere Reaktionsparameter wie Lösungsmittel, Reaktionstemperatur und -zeit variiert wurden, zwar keine eindeutige Aussage hinsichtlich eines Reaktionspfades tätigen, dennoch kann auf der Basis verschiedener Ergebnisse über einen möglichen Reaktionsmechanismus spekuliert werden. So konnte nach der Reaktion von Cp^*_2Zn_2 mit zwei Äquivalenten *iso*-Propylisocyanat bei einer Temperatur von 0°C und einer Reaktionsdauer von 12 h durch Filtration ein

farbloser Feststoff isoliert werden, der sich in der Reaktionslösung gebildet hatte und ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht wurde (Abbildung 40).

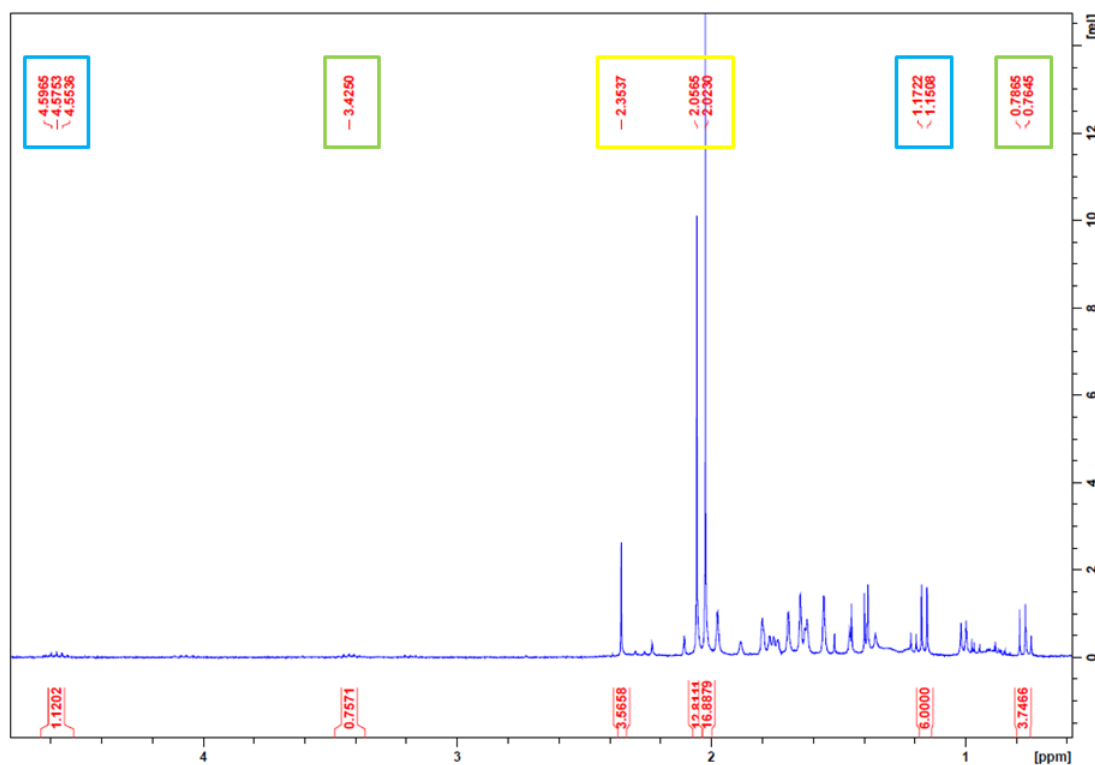


Abbildung 40: ^1H -NMR-Spektrums des isolierten Feststoffs aus der Umsetzung von Cp^*_2Zn_2 mit *iso*-Propylisocyanat (gemessen in C_6D_6).

Neben Signalen, die sich nach einem Vergleich mit den Eduktspektren (*iso*-PrNCO: 0.75 ppm C(H)Me_2 , 3.03 ppm C(H)Me) dem freien *iso*-Propylisocyanat zuordnen lassen (grün markiert), findet sich ein verschobener Signalsatz, der ebenfalls einer *iso*-PrNCO-Gruppe zugeordnet werden kann (blaue Markierung: 1.16 ppm, 4.58 ppm). Die gelb markierten Singuletts bei 2.02 ppm, 2.06 ppm und 2.35 ppm sind vermutlich Resonanzen, die durch Protonen von Cp^* -Resten hervorgerufen werden. Während es sich bei dem Signal bei 2.02 ppm nach einem Vergleich mit dem ^1H -NMR-Spektrum des Edukts um nicht umgesetztes Decamethyldizinkocen handeln kann, könnten die beiden anderen Singuletts auf eine neue Cp^* -Spezies hindeuten, in denen die Cp^* -Ringe nicht mehr η^5 gebunden sind, was zu unterschiedlichen Resonanzen für die verschiedenen Cp^* -Gruppen führen kann. Eine solche Änderung des Bindungsmodus der Pentamethylcyclopentadienyl-Ringe kann durch eine Insertion des Isocyanats in die Cp^* -Zn-Bindung hervorgerufen werden,

was einem zu den jeweiligen Umsetzungen mit Cp^*_2Zn analogen Reaktionsverlauf entsprechen und die Vermutungen bezüglich der Bevorzugung einer Insertion in die Zn-Zn-Bindung widerlegen würde.

Diese Möglichkeit wird durch einen Vergleich der Intensitäten der Signale gestützt, die nicht auf Edukte zurückzuführen sind. So liegt die neuartige *iso*-PrNCO-Funktion in einem Verhältnis von 1:1 zu einem Cp^* -Rest vor, der nicht der Ausgangsverbindung Cp^*_2Zn_2 entspricht. Ein Vergleich mit den in Schema 24 aufgeführten potentiellen Reaktionsverläufen, würde dies tatsächlich dem Produkt von Variante 1, also einem Komplex des Typs $\{[iso\text{-PrNC}(\text{Cp}^*)\text{O}]_2\text{Zn}_2\}$, entsprechen.

Weitere Studien mit *iso*-Propylisocyanat unter verlängerten Reaktionszeiten verlaufen unter Disproportionierung. Auch dies kann als Zeichen für eine Reaktion nach der in Schema 24 dargestellten ersten Variante gewertet werden. So ist es unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Ligandensubstitutionsreaktionen mit *N,O*-chelatisierenden Verbindungen, die in Kapitel 3.2 vorgestellt wurden, naheliegend anzunehmen, dass das theoretische Reaktionsprodukt $[\text{Zn}_2\{\text{OC}(\text{Cp}^*)\text{N-iso-Pr}\}_2]$ auf Grund mangelnder sterischer Abschirmung durch die Sauerstoff-Atome ebenfalls zu instabil wäre, um es erfolgreich isolieren zu können. Des Weiteren handelt es sich bei dem Reaktionsprodukt einer Insertion in die Metall-Metall-Bindung um einen Komplex, in dem die beiden Zink-Atome in der formalen Oxidationsstufe +II vorliegen würden. Eine Zersetzungsreaktion durch Disproportionierung wäre in diesem Fall nicht mehr möglich.

Ähnliche Ergebnisse konnten durch die Verwendung des sterisch anspruchsvolleren 1-Adamantylisocyanats (Ad-NCO) erzielt werden. Die Umsetzung von Cp^*_2Zn_2 mit zwei Äquivalenten des Isocyanats führt nach einer Reaktionszeit von 12 h bei 0°C zur Bildung eines kristallinen Feststoffs, dessen ^1H -NMR-Analyse ebenfalls Hinweise auf eine mögliche Insertion liefert (Abbildung 41). Die blau markierten Signale können den verschiedenen CH_2 -Gruppen des Adamantylisocyanats zugeordnet werden, entsprechen aber weder in ihrer chemischen Verschiebung noch hinsichtlich ihrer Integrale dem reinen Edukt (1-Ad-NCO: 1.28 (t, 6H), 1.55 (d, 6H), 1.68 (d, 3H)). Die Resonanzen bei 2.08 ppm, 2.11 ppm und 2.24 ppm (gelbe Markierung) lassen sich hingegen auf CH_3 -Gruppen der Cp^* -Ringe zurückführen.

Auch in diesem Fall sind alle Signale in Vergleich zu freiem Decamethyldizinkocen leicht verschoben.

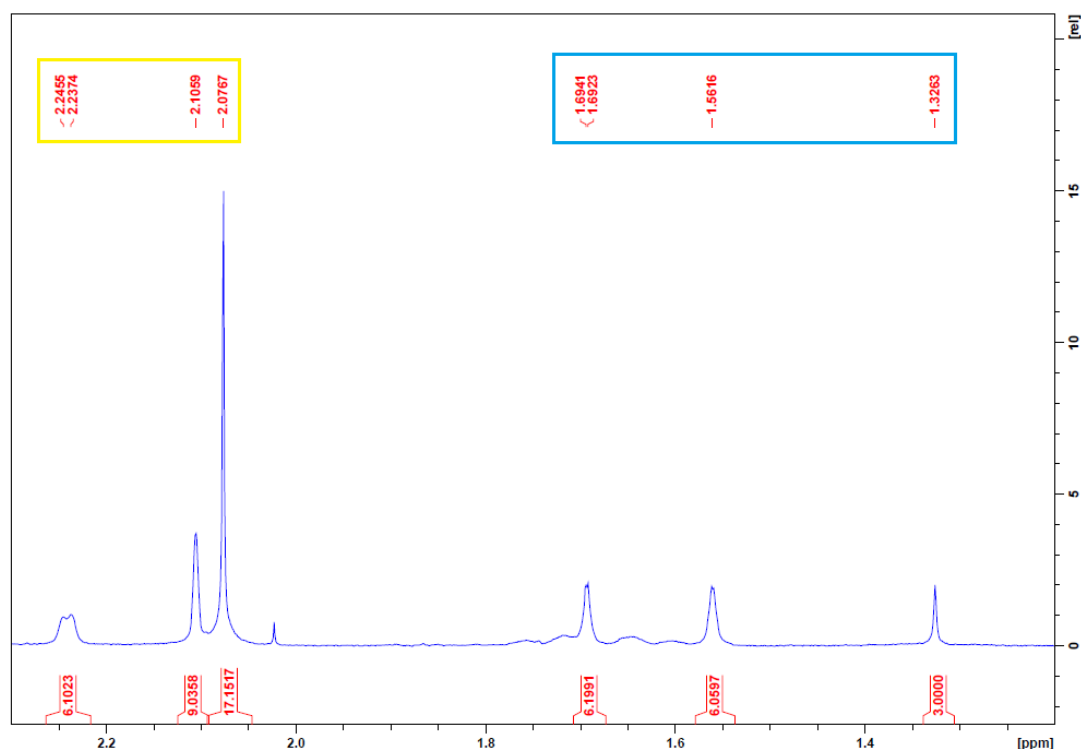


Abbildung 41: ^1H -NMR-Spektrums des isolierten Feststoffs der Umsetzung von Cp^*_2Zn_2 mit Ad-NCO in C_6D_6 .

Das Auftreten neuer Cp^* -Resonanzen, die auf einen zu η^5 verschiedenen Bindungsmodus hindeuten, kann also, unter Berücksichtigung der großen Änderung der chemischen Verschiebungen der CH_2 -Signale des Adamantyl-Restes, ein Hinweis auf eine Insertionsreaktion sein, liefern jedoch keinen endgültigen Beweis ob bzw. in welche Bindung diese stattgefunden hat.

Bei Reaktionen mit dem Thioisocyanat *iso*-Pr-NCS können nach Reaktionszeiten von 3 bis 12 h und Reaktionstemperaturen zwischen -30°C und 0°C keine Insertionsprodukte isoliert werden. Stattdessen kristallisiert nicht umgesetztes Cp^*_2Zn_2 aus. Eine Erhöhung der Temperatur auf etwa 20°C führt ebenfalls nicht zur Bildung eines isolierbaren Feststoffs, allerdings ebenso wenig zu einer erkennbaren Disproportionierungsreaktion. Die erhöhte Thermostabilität der Cp^*_2Zn_2 -Lösung kann auf die Koordination des Thioisocyanats an die Zink-Atome, also auf die Bildung eines *Lewis*-Säure-Base-Addukts, hindeuten. Eine solche Koordination des

ungesättigten Substrats an die Metall-Zentren der Ausgangsverbindung könnte ein erster Schritt in einer nach dem Koordinations-Insertions-Mechanismus ablaufenden Reaktion sein. Dass dieser Schritt der Präkoordination des zu insertierenden Moleküls sogar essentiell für den Reaktionsverlauf ist, konnte indirekt von *Jones et al.* belegt werden. So laufen die in Schema 22 gezeigten Insertionsreaktionen in die Mg-Mg-Bindung von $\text{Dippnacnac}_2\text{Mg}_2$ tatsächlich nur bei Verwendung der basenfreien Verbindung ab, während der Einsatz von basenstabilisierten $\text{Mg}(\text{I})$ -Komplexen zu keinen Reaktionen führt.^[92]

Die Bildung eines Addukts kann auch für die Reaktion von Cp^*_2Zn_2 mit Diisopropylcarbodiimid postuliert werden. Hier kann für einen Zeitraum von 12 h bei Raumtemperatur gerührt werden, ohne dass es zu Zersetzungsreaktionen kommt. Hinweise auf diese Adduktbildung oder eine Insertion in die Zn-Zn- bzw. die Cp^* -Zn-Bindungen gibt es jedoch nicht. So lässt sich im ^1H -NMR-Spektrum der im Vakuum getrockneten Reaktionslösung lediglich ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von 2.02 ppm für die Protonen von reinem Cp^*_2Zn_2 erkennen.

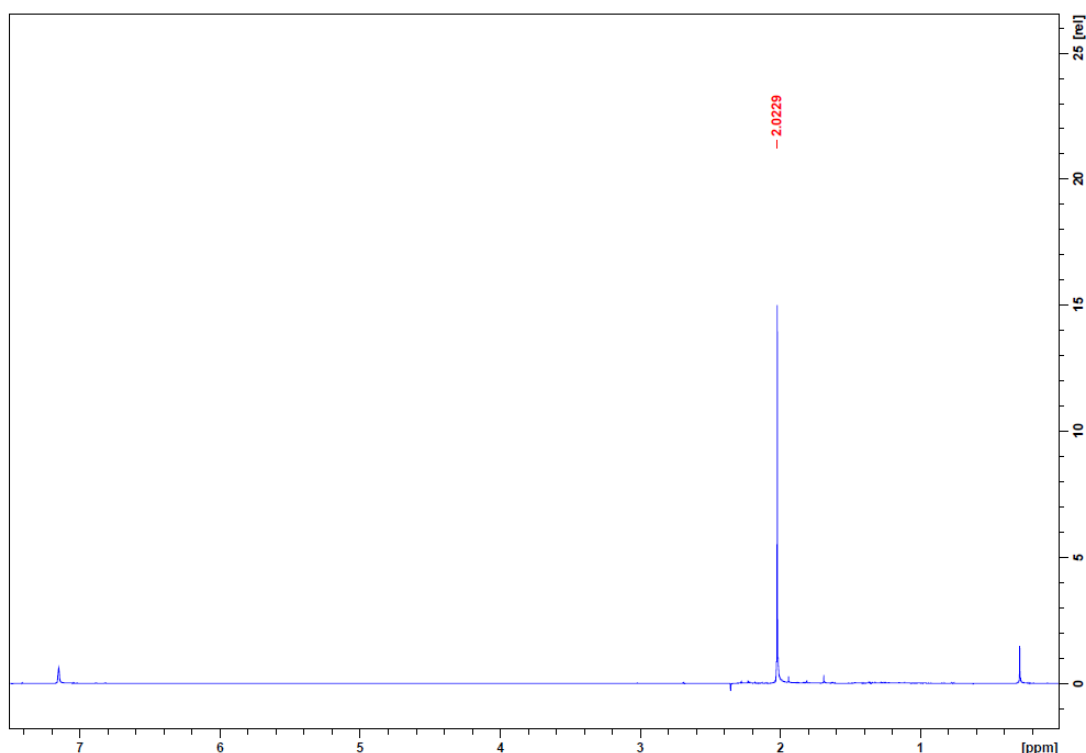


Abbildung 42: ^1H -NMR des Rückstandes der Reaktionslösung der Umsetzung von Cp^*_2Zn_2 mit Diisopropylcarbodiimid in C_6D_6 .

3.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der Insertionsreaktionen

Es konnte gezeigt werden, dass Umsetzungen von Decamethylzinkocen mit verschiedenen Isocyanaten des allgemeinen Typs R-NCO bzw. Isothiocyanaten R-NCS unter Insertion in die Cp*-Zn-Bindung und Bildung der entsprechenden Amidat- bzw. Thioamidat-Komplexe verlaufen. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass es sich bei den erhaltenen Produkten nicht um die erwarteten, einfachen homoleptischen Komplexe $\text{Zn}[\text{OC}(\text{Cp}^*)\text{NR}]_2$ bzw. $\text{Zn}[\text{SC}(\text{Cp}^*)\text{NR}]_2$ handelt, sondern um Dimere, in denen die Amidat- und Thioamidat-Gruppen in zwei unterschiedlichen Koordinationsmodi ($\mu, \eta^1: \eta^1\text{-N}, \text{O}$ -verbrückend und $\eta^2\text{-N}, \text{O}$ -chelatisierend) vorliegen. In einer anschließenden Tieftemperatur- ^1H -NMR-Analyse der Verbindungen **13** - **15** konnte kein Dekoaleszenzpunkt für die Aufspaltung in verschiedene Signalsätze der verbrückenden und chelatisierenden (Thio-)Amidat-Gruppen gefunden werden, was auf einen schnellen Austausch dieser Funktionalitäten in Lösung spricht.

Für analoge Reaktionen der Heterokumulene mit Cp^*_2Zn_2 waren neben der Möglichkeit der Insertion in die Cp*-Zn-Bindung auch eine Insertion in die Zn-Zn-Bindung denkbar. Obwohl keine abschließende Aussage bezüglich des tatsächlichen Reaktionsverlaufs auf Grund von fehlenden isolierten Reaktionsprodukten getätigt werden kann, sprechen verschiedene Beobachtungen für einen Reaktionsverlauf analog zu den Umsetzungen mit Cp^*_2Zn . So zeigen unterschiedliche ^1H -NMR-Spektren Signalsätze, die auf Veränderungen der Koordinationsmodi der Cp*-Ringe in den Komplexen schließen lassen, die durch einen Einschub der ungesättigten Substrate in die Zn-Cp*-Bindungen induziert worden sein können. Ebenso sprechen die Disproportionierungsreaktionen, die bei verschiedenen Umsetzungen beobachtet werden konnten, für die (temporäre) Bildung einer niedervalenten Zinkspezies mit $\text{RNC}(\text{Cp}^*)\text{O}$ -Gruppierungen als Liganden.

Im Falle der Umsetzungen von Cp^*_2Zn_2 mit einem *iso*-PrNCS und $(\text{iso-PrN})_2\text{C}$ konnte eine deutlich erhöhte Thermostabilität der Reaktionslösungen im Vergleich zu Lösungen von reinem Cp^*_2Zn_2 verzeichnet werden. Dies kann ein Hinweis auf die Bildung von Lewis-Säure-Base-Addukten sein, was nach dem von Jones et al. postulierten Insertions-Mechanismus für Magnesium(I)-Komplexe den ersten wichtigen Reaktionsschritt darstellt.^[92]

3.4 Umsetzungen von subvalenten Zinkverbindungen mit Zintl-Anionen

3.4.1 Theoretischer Hintergrund

Neben den bereits vorgestellten Ligandenaustauschreaktionen durch Protonentransfer oder Salzmetathese bzw. *Lewis*-Säure-Base-Reaktionen ist bislang noch nicht viel über Reaktionen niedervalenter Zinkverbindungen bekannt, die unter Erhalt der Zn-Zn-Bindung verlaufen.^[51,52,54,59,64,66]

Fischer et al. berichteten jedoch kürzlich über die Synthese mehrerer metallreicher Komplexe, in denen $[\text{Cp}^*\text{ZnZn}]$ -Fragmente als Ein-Elektron-Liganden dienen. Die Reaktionen verlaufen unter thermischer Abspaltung ($T_{\text{Reak.}} = 95^\circ\text{C}$) von $[\text{GaCp}^*]$ aus Übergangsmetall-Komplexen, wie $[\text{Pd}(\text{GaCp}^*)_4]$ und $[\text{Pt}(\text{GaCp}^*)_4]$.^[93] Bei den Produkten handelt es sich um 1:6-Gemische der heterometallischen Verbindungen $[(\text{Pd,Pt})(\text{GaCp}^*)_a(\text{ZnCp}^*)_{4-a}(\text{ZnZnCp}^*)_{4-a}]$ ($a = 0,2$).

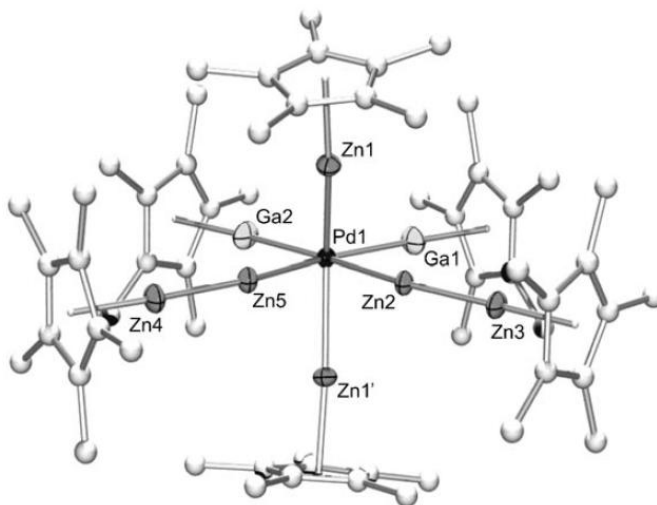


Abbildung 43: Molekülstruktur der Verbindung $[\text{Pd}(\text{GaCp}^*)_2(\text{ZnCp}^*)_2(\text{ZnZnCp}^*)_2]$.^[93]

Studien zum Reaktionsmechanismus lassen darauf schließen, dass es bei der Bildung des Hauptproduktes (Abbildung 43), sowie des entsprechenden Pt-Komplexes zu einem Cp^* -Transfer zwischen der Ausgangsverbindung Cp^*_2Zn_2 und den Zink-Zentren einer niedrig-kordinierten Komplex-Zwischenstufe kommt, infolgedessen Cp^*_2Zn abgespalten und der stabile Komplex mit sechsfach koordiniertem Zentralatom gebildet wird. Des Weiteren scheint es zwischen den beteiligten (Übergangs-)Metallen zu keinerlei Redoxprozessen zu kommen. Vielmehr addiert

die Zn-Zn-Bindung an das elektronisch und koordinativ ungesättigte Pd- bzw. Pt-Zentrum unter Anlagerung zweier $[\text{ZnCp}^*]$ -Fragmente. Disproportionierungsreaktionen der niedervalenten Ausgangsverbindung unter Bildung der beiden Spezies $[\text{Zn}^0\text{Zn}^{\text{I}}\text{Cp}^*]$ und $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Cp}^*_2]$ scheinen hierbei nur in einem geringem Maße abzulaufen.^[93]

Im Gegensatz hierzu kommt es unter ähnlichen Reaktionsbedingungen zwischen Cp^*_2Zn_2 und den Übergangsmetallkomplexen $[\text{M}(1,5\text{-Cyclooctadien})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$) zu einer Oxidation des Übergangsmetalls von M^0 zu M^{I} unter Reduktion eines Äquivalents Zn^{I} zu Zn^0 , das sich als grauer Feststoff aus dem Reaktionsgemisch abtrennen lässt. Gleichzeitig kommt es zu der Abspaltung von 1,3-Cyclooctadien, einem Cp^* -Transfer auf und einer Anlagerung des hierdurch entstandenen $[\text{Cp}^*\text{Zn}]$ -Fragments an das Zentralatom unter Bildung des neuen metallreichen Komplexes $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{ZnCp}^*)_3]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$).^[94]

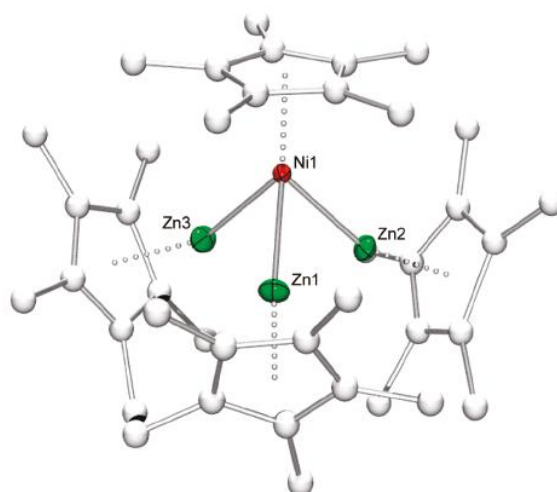


Abbildung 44: Molekülstruktur von $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{ZnCp}^*)_3]$.^[94]

Aus verschiedenen anderen Forschungsarbeiten geht hervor, dass für die Synthese metallreicher Zink-Komplexe neben (multinuklearen Übergangs-) Metall-Organen auch Zintl-Phasen verwendet werden können. Ein großes Problem stellt hier jedoch häufig die Löslichkeit der verwendeten Zintl-Phasen dar.

1997 gelang es Sevov et al. durch eine Festphasenreaktion bei 900 °C die Verbindung $\text{Cs}_6\text{Ge}_8\text{Zn}$ herzustellen, in deren Struktur sich isolierte Cluster der Zusammensetzung $\text{Ge}_8\text{Zn}^{6-}$ finden lassen.^[95]

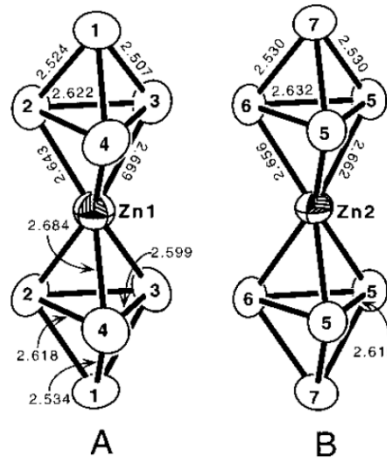


Abbildung 45: Strukturen der zwei Ge_8Zn_6 -Cluster, die durch Röntgenstrukturanalyse in $\text{Cs}_6\text{Ge}_8\text{Zn}$ nachgewiesen wurden.^[95]

Über Folgereaktionen dieser Verbindung in Lösung oder im Festkörper ist nichts bekannt. Erst 15 Jahre später gelang *Fässler* et al. die erstmalige Synthese verschiedener löslicher Zintl-Cluster, in denen entsprechend der oben dargestellten Verbindung tetraedrische $[\text{E}_4]^{4-}$ -Anionen durch Zink-Atome verbrückt werden.^[96,97] So ergibt die Festphasenreaktion zwischen stöchiometrischen Mengen der Elemente Kalium bzw. Rubidium, Zink und Germanium die Verbindungen $\text{K}_{14}\text{ZnGe}_{16}$ und $\text{Rb}_{14}\text{ZnGe}_{16}$, die in Analogie zu $\text{Cs}_6\text{Ge}_8\text{Zn}$ Anionen der Zusammensetzung $\text{Ge}_8\text{Zn}^{6-}$ enthalten. Die röntgenstrukturanalytische Untersuchung zeigt jedoch, dass lediglich ein $[\text{Ge}_4]^{4-}$ -Tetraeder η^3 an das Zink-Atom koordiniert, während das zweite Tetraeder über eine Ge-Ge-Kante η^2 an das Zentral-Atom bindet.

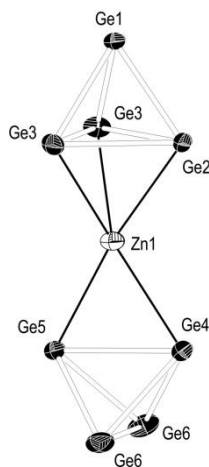


Abbildung 46: Darstellung der Struktur des Anions $[(\eta^3\text{-Ge}_4)\text{Zn}(\eta^2\text{-Ge}_4)]$ der Verbindungen $\text{K}_{14}\text{ZnGe}_{16}$ und $\text{Rb}_{14}\text{ZnGe}_{16}$.^[96]

In einer direkten lösungsbasierten Folgereaktion der Kalium-Verbindung mit MesCu unter Anwesenheit von [18]-Krone-6 in flüssigem Ammoniak konnte das Salz $[\text{K}([18]\text{-Krone-6})]_2\text{K}_2[(\text{MesCu})_2\text{Ge}_4](\text{NH}_3)_{7.5}$ synthetisiert werden.

Weitere Zink-haltige Zintl-Cluster mit Gruppe 14-Tetraedern konnten sogar durch lösungsbasierte Reaktionen in flüssigem Ammoniak erhalten werden. Die Umsetzung der Verbindung $\text{K}_{12}\text{Si}_{12}\text{Ge}_5$ mit Ph_2Zn resultiert in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen in der Synthese der Salze $\text{K}_6\text{ZnSi}_{4.7(1)}\text{Ge}_{3.3(1)}(\text{NH}_3)_{11}$ bzw. $\text{K}_6\text{ZnSi}_{4.1(1)}\text{Ge}_{3.9(1)}(\text{NH}_3)_{11}$.^[97]

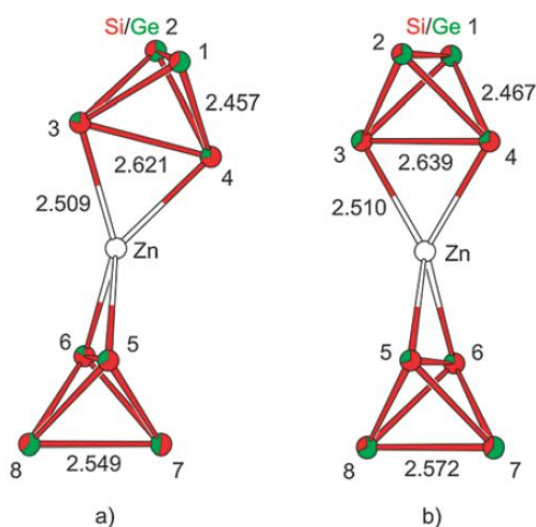
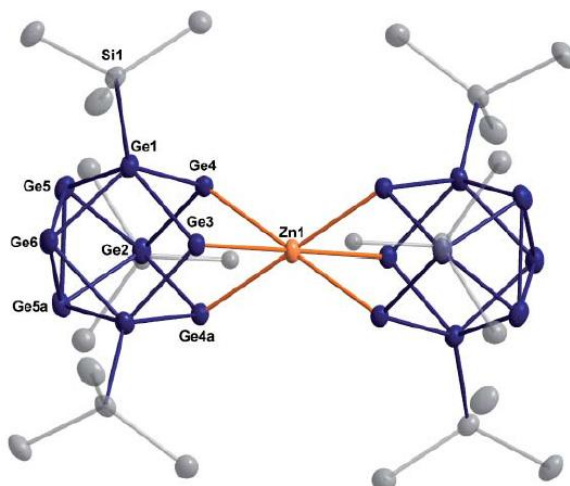


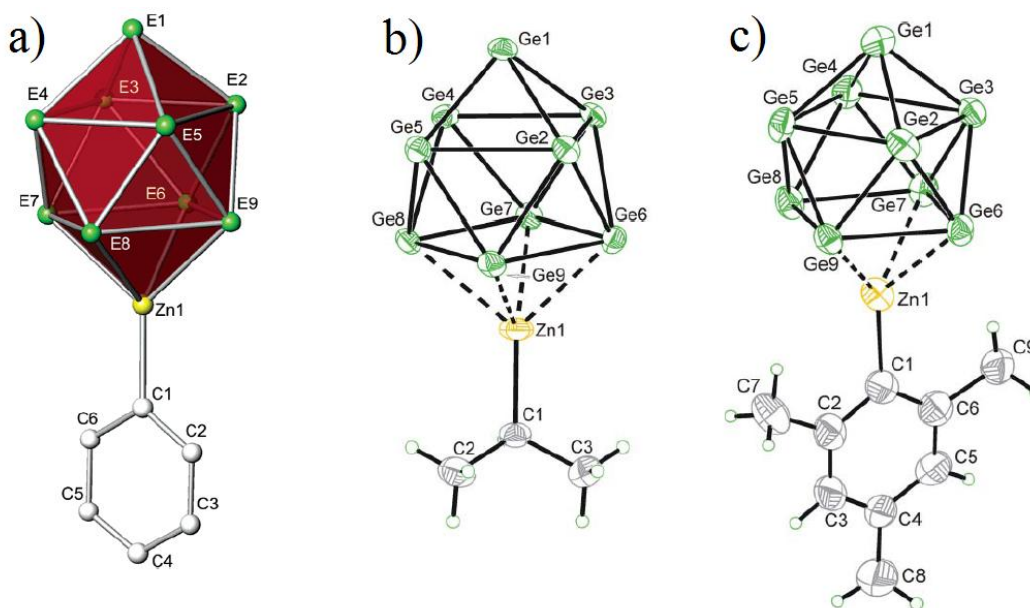
Abbildung 47: Struktur der $\text{E}_8\text{Zn}_6^{6-}$ -Anionen der Salze a) $\text{K}_6\text{ZnSi}_{4.7(1)}\text{Ge}_{3.3(1)}(\text{NH}_3)_{11}$ und b) $\text{K}_6\text{ZnSi}_{4.1(1)}\text{Ge}_{3.9(1)}(\text{NH}_3)_{11}$.^[97]

Im Gegensatz zu den tetraedrischen Zintl-Phasen der Zusammensetzung A_4E_4 (A = Alkalimetall; E = Gruppe 14-Elemente) weisen die entsprechenden ikosaedrischen Verbindungen des Typs A_4E_9 eine deutlich gesteigerte Löslichkeit auf. So konnten auch diese Zintl-Phasen bereits in zahlreichen Reaktionen zur Synthese von Zink-haltigen Verbindungen eingesetzt werden, von denen im Folgenden einige Ausgewählte beispielhaft dargestellt werden.

Schnepf et al. konnten zeigen, dass die Umsetzungen von Gruppe 12-Halogeniden mit der metalloiden Ausgangsverbindung $\{\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3\}^-$ zu den jeweiligen Komplexen $\{\text{M}[\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3]_2\}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) führen, in denen das Zintl-Anion $[\text{Ge}_9]^{4-}$ als Ligand fungiert (Abbildung 48) und die außerordentliche hohe Löslichkeiten in Lösungsmitteln wie THF oder Pentan aufweisen.^[98]

Abbildung 48: Molekülstruktur von $\text{Ge}_{18}\text{Zn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_6$.^[98]

Sevov et al. berichteten bereits einige Jahre zuvor über die gelungene Synthese mehrerer Komplexe des allgemeinen Typs $[\text{E}_9\text{ZnPh}]^{3-}$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) durch die Umsetzung von Ph_2Zn mit den Zintl-Phasen $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$ bzw. K_4E_9 ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) in flüssigem Ammoniak bzw. Ethylendiamin.^[99] Ähnliche Reaktionsmuster konnten auch für die Umsetzungen der Zn(II)-Organyle $\text{Zn}(\text{iso-Pr})_2$ und $\text{Zn}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$ mit den Zintl-Ionen $[\text{E}_9]^{4-}$ der schwereren Gruppe-14-Elementen Germanium, Zinn und Blei in Ethylendiamin gefunden werden.^[100]

Abbildung 49: Molekülstrukturen ausgewählter Verbindungen des Typs $[\text{RZn}(\text{E}_9)]^{3-}$ mit a) $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; b) $\text{R} = \text{iso-Pr}$, $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ und c) $\text{R} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$, $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$.^[99,100]

Eine Analyse der Bindungssituation der in Abbildung 49 gezeigten Verbindungen zeigt, dass diese in direkter Analogie zur Bindungssituation in Cp^*_2Zn steht, da die $[\text{E}_9]^{4-}$ -Anionen, wie der η^5 -gebundene Cp^* -Ring, als 6-Elektronen-Donatoren fungieren, während die Bindungen zu den Resten R als 2-Elektronen-2-Zentren-Bindungen angesehen werden können.

3.4.2 Ergebnisse der Umsetzungen mit Zintl-Anionen

Angeregt von den in Kapitel 3.4.1 geschilderten Arbeiten, wurde in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Thomas Fässler (TU München) die Reaktivität niedervalenter Zinkverbindungen gegenüber verschiedenen Zintl-Anionen untersucht. Da für die Arbeit mit Zintl-Phasen in Lösung in der Regel starke Basen wie flüssiger Ammoniak oder Ethylendiamin (en) verwendet werden, wurde in ersten Vorversuchen die Löslichkeit der niedervalenten Zink-Komplexe Cp^*_2Zn_2 und $\text{Mesnacnac}_2\text{Zn}_2$ in diesen Lösungsmitteln untersucht (Tabelle 17).

Tabelle 17: Ergebnisse der Untersuchungen der Löslichkeit von Cp^*_2Zn_2 und $\text{Mesnacnac}_2\text{Zn}_2$ in Ammoniak und Ethylendiamin.

	Ammoniak	Ethylendiamin
Cp^*_2Zn_2	Disproportionierung	Nicht bestimmbar, da $T_{\text{Smp.}}(\text{en}) > T_{\text{Dispr.}}(\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2)$
$\text{Mesnacnac}_2\text{Zn}_2$	Schwer löslich	Mäßig löslich

Auf Grund der deutlich besseren Stabilität und Löslichkeit der nacnac-stabilisierten Zn(I)-Verbindung gegenüber den beiden Lösungsmitteln, wurde für die kommenden Umsetzungen der Komplex $\text{Mesnacnac}_2\text{Zn}_2$ als Ausgangsverbindung gewählt. Tatsächlich konnten bei der Reaktion von $\text{Mesnacnac}_2\text{Zn}_2$ mit dem Zintl-Anion $[\text{Ge}_9]^{4-}$ unter Anwesenheit von 18-Krone-6 nach einer Reaktionszeit von 12 h und weiterer Lagerung für 2 Monate dunkelbraune Kristalle isoliert werden. Die durchgeführte Röntgenstrukturanalyse ergab, dass es sich bei dem Reaktionsprodukt um die Verbindung $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\{\text{Zn}[\text{trans-}\mu_2(\eta^3\text{:}\eta^3\text{-Ge}_9)]\}(\text{en})$ (**16**) handelt, die aus polymeren Ketten der Zusammensetzung $\frac{1}{\infty}\{\text{Zn}[\text{trans-}\mu_2(\eta^3\text{:}\eta^3\text{-Ge}_9)]\}^{2-}$ aufgebaut ist. Kalium-Kationen, 18-Krone-6 und Ethylendiamin bilden zusammen die Gegenkationen in Form von polymeren Strängen des Typs $\frac{1}{\infty}[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\eta^1\text{:}\eta^1\text{-en})]^+$.

Verbindung **16** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P3_1m$ mit drei Zink-Atomen, sechs Kalium-Kationen und drei $[\text{Ge}_9]^{4-}$ -Clustern in der Elementarzelle, wobei zwei dieser Germanium-Atome auf einer anderen Wyckoff-Position sitzen als das dritte Germanium-Atom. Dies führt dazu, dass man in der Struktur von **16** grundsätzlich zwischen zwei anionischen Polymersträngen in Abhängigkeit von der jeweiligen Punktlage unterscheiden kann. Auf Grund der großen Ähnlichkeit wird im

Folgenden jedoch beispielhaft nur der Ausschnitt aus einem Strang näher beschrieben (Abbildung 50).

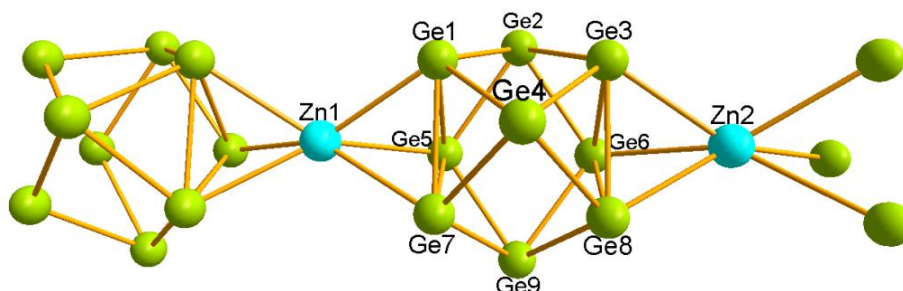


Abbildung 50: Ausschnitt aus der Struktur der anionischen Polymerstränge von 16.

In den anionischen Polymer-Ketten wird ein Zink-Atom linear von jeweils zwei $[\text{Ge}_9]^{4-}$ -Clustern koordiniert, wobei es Kontakte zu drei Ge-Atomen einer Dreiecks-Fläche des Polyeders ausbildet. Die Abstände zwischen den entsprechenden Zink- und Germanium-Atomen variieren hierbei zwischen 2.7029 Å (Zn1-Ge5) und 2.7120 Å (Zn2-Ge8). Im Vergleich zu verschiedenen anderen Zn-Ge-Abständen, die in heterometallischen Clustern, wie z.B. $\text{Cs}_6\text{Ge}_8\text{Zn}$ oder $\text{K}_{14}\text{ZnGe}_{16}$ (durchschnittlicher Zn-Ge-Abstand 2.604 - 2.664 Å) oder in den Verbindungen $[\text{RZn}(\text{Ge}_9)]^{2-}$ nachgewiesen wurden, sind die in Verbindung 16 gefundenen Bindungslängen etwas erweitert. Allerdings besteht eine Ähnlichkeit zu den Zn-Ge-Abständen, die im Komplex $\text{Ge}_{18}\text{Zn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_6$ gefunden wurden (mittlerer Zn-Ge-Abstand ca. 2.70 Å).^[95,96,98–100]

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für 16.

	Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]
Ge1-Ge5	2.7094(1)	Ge1-Ge5-Ge7	60.00
Ge2-Ge3	2.5800(1)	Ge3-Ge6-Ge8	..60.00
Ge3-Ge6	2.684(1)	Ge1-Zn1-Ge5	..59.96
Zn1-Ge1	2.7037(1)	Ge1-Ge5-Zn1	60.14
Zn1-Ge5	2.7029(1)	Ge3-Zn2-Ge6	60.36
Zn1-Ge7	2.7043(1)	Ge6-Ge3-Zn2	59.33

Die Höhe des Polyeders, also der Abstand Ge1-Ge3 bzw. Ge7-Ge8, beträgt 2.9427 Å und entspricht gleichzeitig dem längsten Ge-Ge-Abstand, der sich in den [Ge₉]-Clustern finden lässt. Die übrigen Germanium-Germanium-Abstände liegen in einem Bereich zwischen 2.5640 Å und 2.7132 Å und sind somit im Gegensatz zu dem von *Schnepf* et al. synthetisierten Komplex Ge₁₈Zn[Si(SiMe₃)₃]₆ (Ge-Ge-Abstände 2.868 - 2.947 Å) stark verkürzt.^[98] Gleiches lässt sich über einen Vergleich mit freiem K₄Ge₉ sagen, dessen Festkörperstruktur 2006 endgültig geklärt wurde.^[101] Hier beträgt die Höhe des Polyeders 3.634(6) Å bzw. 3.631(7) Å und somit in etwa 0,7 Å mehr als in Verbindung **16**. Die übrigen Ge-Ge-Bindungsabstände liegen in einem Bereich von 2.517(6) Å bis 2.906(6) Å, wobei die Anzahl der Bindungslängen, die den kürzesten Wert in **16** unterschreitet und die Anzahl der Abstände, die den größten Wert in **16** überschreitet gleich groß sind.

Während in den Reaktionsprodukten der von *Fischer* et al. publizierten Umsetzungen^[93,94] sowie dem Komplex $[(\eta^4\text{-Pb}_9)\text{Cd-Cd}(\eta^4\text{-Pb}_9)]^{6-}$, der unerwartet durch Reaktion von K₄Pb₉ mit Dimesitylcadmium entsteht,^[102] intakte Gruppe 12-Metall-Metall-Wechselwirkungen gefunden werden, ist dies in Verbindung **16** nicht mehr der Fall. Ebenso findet sich im Gegensatz zu den in Abbildung 49 dargestellten Verbindungen kein Aryl-Rest der Ausgangsverbindung mehr wieder. Um den Verlauf der Reaktion und somit die Bildung des Komplexes $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_2\{\text{Zn}[\text{trans-}\mu_2(\eta^3:\eta^3\text{-Ge}_9)]\}(\text{en})$ besser verstehen zu können, wurden die Reaktionslösung sowie der feste Rückstand der Filtration näher untersucht. Die ¹H-NMR-spektroskopische Analyse der Reaktionslösung konnte die Anwesenheit von MesnacnacH, der protonierten Form des nacnac-Liganden bestätigen. Des Weiteren konnte nach etwa 12 h Reaktionszeit ein dunkelgrauer Feststoff durch Filtration aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden, der auf die Bildung von elementarem Zink hindeutet. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen dieses festen Rückstandes konnten jedoch nur die Anwesenheit von nicht umgesetztem Edukt (Mesnacnac₂Zn₂) bestätigen, was auf die eher geringe Löslichkeit der Ausgangsverbindung in Ethylendiamin zurückzuführen ist (Abbildung 51).

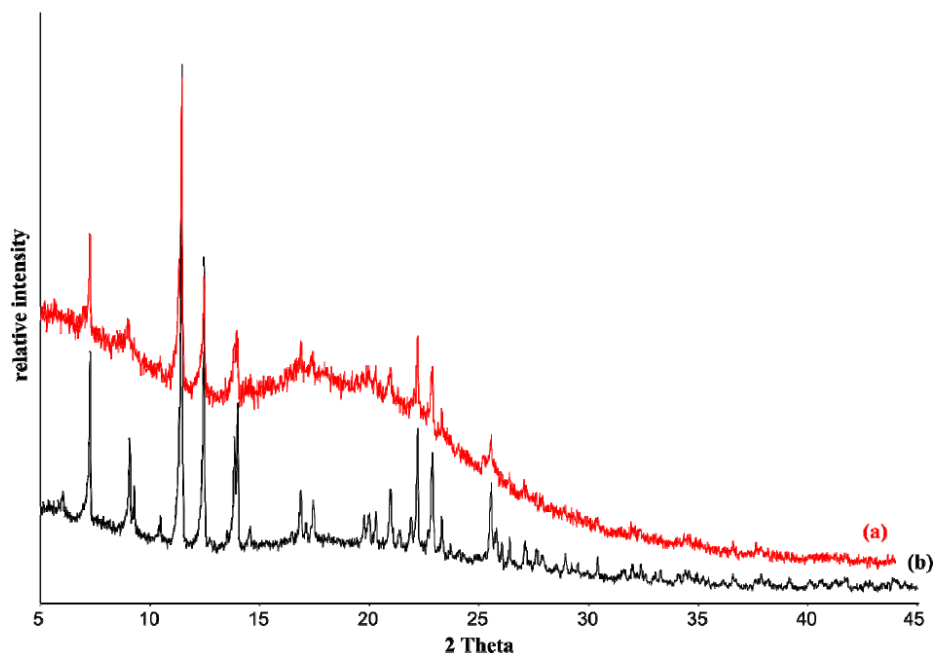


Abbildung 51: Pulverdiffraktogramm von a) Mesnacnac₂Zn₂ (rot) und b) dem festen Rückstand der Umsetzung von Mesnacnac₂Zn₂ mit K₄Ge₉ (schwarz).^[103]

Nichtsdestotrotz scheint es während der Reaktion zu einem Protonentransfer vom Lösungsmittel (Ethylendiamin) auf die monoanionischen Liganden der subvalenten Ausgangsverbindung zu kommen, in dessen Folge es zur Abspaltung von MesnacnacH kommt (Schema 25). Kontrollexperimente, in denen die ¹H-NMR-Spektren einer Lösung aus Mesnacnac₂Zn₂ und Ethylendiamin aufgenommen wurden, bestätigten diese Annahme.



Schema 25: Protonierung von Mesnacnac₂Zn₂ durch das Lösungsmittel Ethylendiamin.

Die hierdurch entstehende, instabile [Zn₂]²⁺-Einheit wird vermutlich auf Grund der unzureichenden Stabilisierung durch die deprotonierten Ethylendiamin-Moleküle in einer Disproportionierungsreaktion in elementares Zink und eine Zn^{II}-Spezies überführt, die an der eigentlichen Reaktion mit den Zintl-Anionen beteiligt ist.

Um weitere Einblicke in die Reaktivität niedervalenter Zink-Verbindungen gegenüber Zintl-Anionen zu erlangen, wurden die Untersuchungen auf die binären Zintl-Phasen K_5Bi_4 und K_3Bi_2 ausgedehnt. Im Vorfeld dieser Untersuchungen konnte bereits gezeigt werden, dass Ph_2Zn , welches bereits erfolgreich mit binären Gruppe 14-Zintl-Phasen umgesetzt werden konnte,^[99] mit K_5Bi_4 zu $[\text{Zn}_9\text{Bi}_{11}]^{5-}$ reagiert, dessen Struktur in Abbildung 52 gezeigt ist.^[104] In der Struktur findet man ein zentrales Zink-Atom in einem Zn_8Bi_4 -Ikosaeder, um welches von 7 weiteren Bismut-Atomen eine zweite Schale aufgespannt wird.

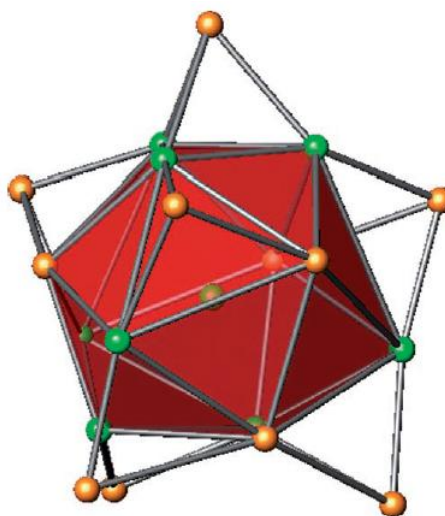


Abbildung 52: Molekülstruktur des Clusters $[\text{Zn}_9\text{Bi}_{11}]^{5-}$.^[104]

Der Austausch von Ph_2Zn gegen eine subvalente Zink-Spezies ($\text{Mesnacnac}_2\text{Zn}_2$) führt unter ansonsten ähnlichen Reaktionsbedingungen zur Bildung eines strukturell vollständig unterschiedlichen Komplexes. So konnte durch die Reaktion von $\text{Mesnacnac}_2\text{Zn}_2$ mit K_3Bi_2 oder K_5Bi_4 in flüssigem Ammoniak unter Anwesenheit von 18-Krone-6 bzw. [2.2.2]-Krypt die Verbindung $\text{K}_4[\text{ZnBi}_2] \cdot (\text{NH}_3)_{12}$ (**17**) isoliert werden, welches das linear aufgebaute, molekulare Polyanion $[\text{ZnBi}_2]^{4-}$ enthält.

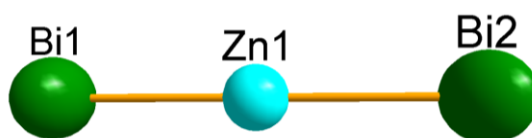


Abbildung 53: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **17**. Dargestellt ist das $[\text{ZnBi}_2]^{4-}$ -Anion, das zentraler Bestandteil der Struktur ist.

Dieses $[\text{BiZn}_2]^{4-}$ -Anion bildet mit seinen 16 Valenzelektronen eine zu CO_2 iso(valenz)elektronische Verbindung. Zahlreiche andere Verbindungen dieses Typs konnten bereits in den letzten Jahrzehnten synthetisiert werden, wobei es sich bei den beteiligten Atomen um leichtere Hauptgruppen-Elemente ebenso handeln kann,^[105] wie um Metalle der Gruppen 11 und 12^[106,107]. Bei allen erwähnten Verbindungen handelt es sich jedoch um Produkte aus Festphasenreaktionen, die bei hohen Temperaturen und teilweise unter hohem Druck durchgeführt werden.

Im starken Kontrast hierzu konnte durch die Reaktion der Zintl-Phasen K_3Bi_2 oder K_5Bi_4 in flüssigem Ammoniak mit $\text{Mesnacnac}_2\text{Zn}_2$, welches als mildes Reduktionsmittel wirken kann, erstmalig ein zu CO_2 isoelektronisches Anion in Lösung unter relativ milden Bedingungen synthetisiert werden ($T = -78^\circ\text{C}$, Normaldruck). Ausschlaggebend für den Verlauf der Reaktion ist vermutlich, in Analogie zu der Reaktion zwischen $\text{Mesnacnac}_2\text{Zn}_2$ und K_4Ge_9 , die Bereitstellung von Zink-Atomen durch eine Disproportionierungsreaktion der niedervalenten Ausgangsverbindung. So kann davon ausgegangen werden, dass eine anfängliche Protonierung der niedervalenten Spezies durch das Lösungsmittel erfolgt, wodurch eine Abspaltung von MesnacnacH und die nachfolgende Disproportionierung der $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Einheit initiiert wird. Die auf diese Art entstehenden Zn-Atome können nun formal in die Bi-Bi-Bindungen der bismutreichen Ausgangsverbindungen unter Bildung des $[\text{ZnBi}_2]^{4-}$ -Anions insertieren.

In der übergeordneten Festkörperstruktur von **17** bilden die K1- und K2-Atome (Abbildung 56 a)) eine Kagomé-Netz-artige Struktur aus drei- und sechsgliedrigen Kalium-Ringen, in deren Zentrum die Zn-Atome des Anions $[\text{ZnBi}_2]^{4-}$ positioniert sind (Abbildung 54). Die K_6 -Ringe weisen eine Sessel-Konformation auf mit mittleren K-K-Abständen von 3.67 \AA , was vergleichbar ist mit Werten, wie man sie in der Verbindung K_4ZnP_2 findet.^[107] Gegenüber der Ebene, die durch die K1-Atome in einem solchen K_6 -Ring aufgespannt wird, sind die Bismut-Atome um $65.63(1)^\circ$ gekippt, so dass das $[\text{ZnBi}_2]^{4-}$ -Anion näherungsweise senkrecht zu dieser Ebene steht. Hieraus ergibt sich, dass die K-Bi-Abstände der K1-Atome ($3.940(2) \text{ \AA}$) gegenüber den K-Bi-Abständen der K2-Atome ($4.0704(5) \text{ \AA}$) etwas verkürzt sind.

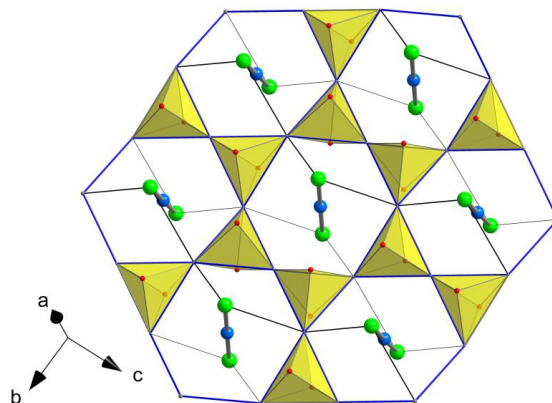


Abbildung 54: Darstellung einer Schicht aus $[\text{ZnBi}_2]^{4-}$ -Anionen und den zugehörigen K- und N-Atomen. Zur besseren Erkennung der Kagomé-Netz-Struktur sind die K_3 -Ringe gelb hinterlegt.^[108]

Die in Abbildung 54 dargestellten Schichten werden in der Festkörperstruktur in Richtung der kristallographischen a-Achse von Schichten aus verzerrten Oktaedern der monokationischen Komplexe $[\text{K}(\text{NH}_3)_6]^+$ voneinander abgetrennt (Abbildung 55).

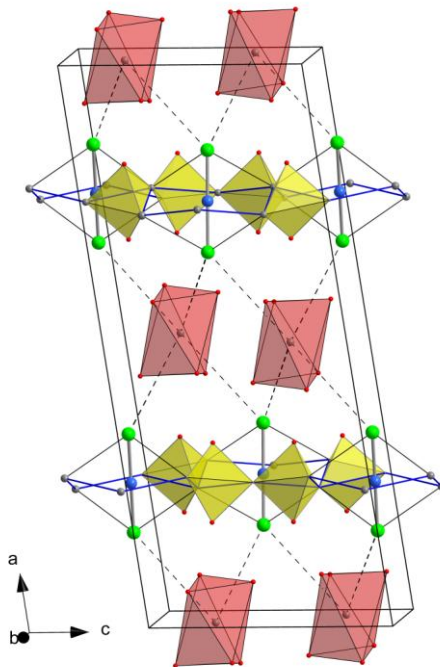


Abbildung 55: Darstellung der alternierenden Schichten aus Anionen und Kationen von Verbindung 17.^[108]

In dem $[\text{BiZn}_2]^{4-}$ -Anion weisen die beiden Bindungsabstände Zn1-Bi1 und Zn1-Bi2 mit jeweils $2.553(1) \text{ \AA}$ äquivalente Werte auf, die deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien (2.7 \AA) sind.^[30] Der Bindungswinkel Bi1-Zn1-Bi2 beträgt 180° , so dass tatsächlich von einer perfekt-linearen Anordnung gesprochen werden kann.

Als Gegenionen finden sich nackte Kalium-Kationen bzw. die monokationischen Komplexe $[\text{K}(\text{NH}_3)_6]^+$.

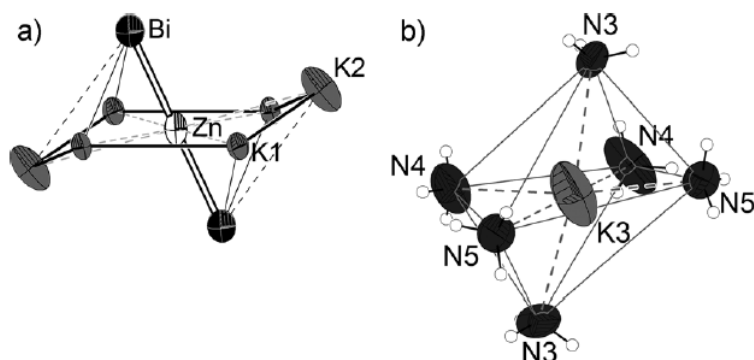


Abbildung 56: Strukturen der in 17 enthaltenen Komplexe a) $[\text{ZnBi}_2]^{4-}$ mit den umgebenden Kalium-Kationen und b) $[\text{K}(\text{NH}_3)_6]^+$.^[108]

Bobev et al. berichteten kürzlich über die Festphasensynthese des polymeren Anions $\frac{1}{\infty}[(\text{ZnBi}_{4/2})^{4-}]$, welches ebenfalls isoelektronisch zu CO_2 , aber, im Gegensatz zu dem vorliegenden Anion, isostrukturell zu SiS_2 ist.^[109]

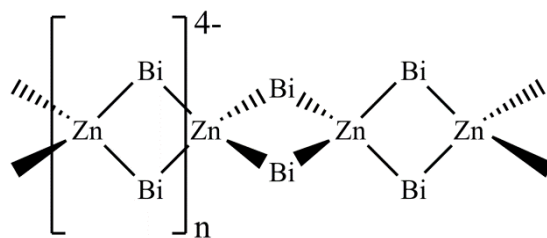


Abbildung 57: Schematische Darstellung des polymeren Anions der Verbindung Ba_2ZnBi_2 .

Während für dieses polymere Anion eher ein Einfachbindungscharakter für die Zn-Bi -Kontakte diskutiert wird, weist die um etwa 9 % deutlich verkürzte Bindungslänge der Zn-Bi -Abstände des Anions aus Verbindung 17 auf einen ausgeprägten Doppelbindungs-Charakter hin und somit eine deutlich größere

Ähnlichkeit zum CO₂ auf. Die linear aufgebauten ZnBi₂-Einheiten aus Verbindung **17** können somit mit Hilfe der in Abbildung 58 dargestellten Formen beschrieben werden.

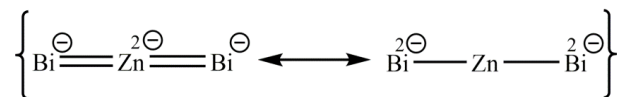


Abbildung 58: Mögliche Mesomerie-Formen des linearen Anions aus **17**.

Um einen besseren Einblick in die Bindungssituation der [ZnBi₂]⁴⁻-Einheit zu erhalten, wurde das MO-Diagramm mit Hilfe von theoretischen Rechnungen ermittelt (Berechnungen erfolgten auf dem BP/SVP/PCM-Level).

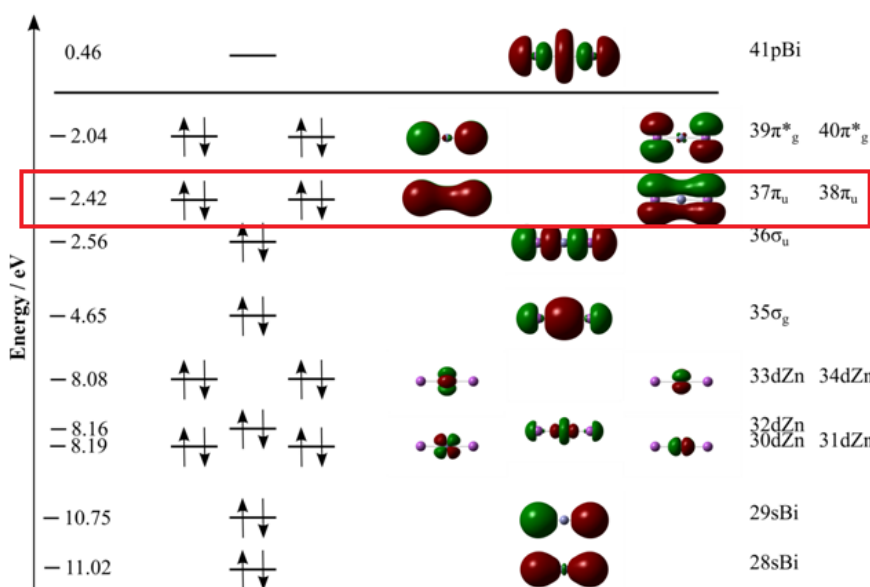


Abbildung 59: MO-Diagramm des [Bi-Zn-Bi]⁴⁻-Anions aus **17**.^[108]

Die rot markierten Molekülorbitale 37π_u und 38π_u beschreiben die π-Bindung zwischen den Bismut- und dem Zink-Atom und belegen somit den Doppelbindungs-Charakter der Zn-Bi-Bindungen. Dies deutet auf einen nicht zu vernachlässigbaren Anteil der linken Grenzstruktur aus Abbildung 58 hinsichtlich der Bindungssituation in der [Bi-Zn-Bi]⁴⁻-Einheit hin.

Anschließende Populationsanalysen (*natural population analysis* = NPA, *population analysis based on occupatin numbers* = PABOON) ergeben jedoch eine negative Partialladung von -2.38 bzw. -2.32 (NPA bzw. PABOON) für die Bi-Atome und eine

positive Partialladung von +0.75/+0.64 (NPA/PABOON) für das zentrale Zink-Atom. Dies weist auf einfach gebundene Bi-Atome hin, die drei freie Elektronenpaare und somit eine zweifach negative Partialladung tragen. Zusammen mit der für die Zn-Bi-Bindungen bestimmten Wiberg-Bindungsordnung von 0.92 bzw. 0.89⁹ spricht dies dafür, dass sich die Bindungssituation tatsächlich als Mischform der beiden in Abbildung 58 gezeigten Resonanzformen beschreiben lässt.

⁹ In Abhängigkeit vom verwendeten Berechnungs-Level: BP/VP/PCM bzw. PBE0/TVZPP/PCM

3.4.3 Zusammenfassung der Reaktionen mit Zintl-Anionen

Bei den Umsetzungen der niedervalenten Zink-Verbindung $\text{Mesnacnac}_2\text{Zn}_2$ mit den binären Zintl-Phasen K_4Ge_9 , K_3Bi_2 und K_5Bi_4 konnten die neuartigen heterometallischen Komplexe **16** und **17** synthetisiert werden. Während im ersten Fall die alternierende Folge von $[\text{Ge}_9]$ -Clustern und Zink-Atomen ein polymeres Anion der Struktur $\frac{1}{\infty}\{\text{Zn}[\text{trans-}\mu_2(\eta^3:\eta^3\text{-Ge}_9)]\}^{2-}$ bildet, kommt es bei der Reaktion von $\text{Mesnacnac}_2\text{Zn}_2$ mit den Bismut-haltigen Zintl-Phasen zu einer Insertion von Zink-Atomen in die Bi-Bi-Kontakte der Ausgangsverbindung. Auf diese Weise ist es mit der Synthese von **17** gelungen eine isolierte, molekulare, metallhaltige, zu CO_2 iso(valenz)elektronische Verbindung zu synthetisieren. Unter einer Vielzahl von Verbindungen, die mit 16 Valenzelektronen isoelektronisch zu Kohlenstoffdioxid sind, ist Verbindung **17** hierbei das allererste Beispiel für eine gelungene lösungsbasierte Synthese, die unter milden Bedingungen abläuft.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von *Fischer* et al., die heterometallische Komplexe durch die Thermolyse von Cp^*_2Zn_2 in Gegenwart von Übergangsmetallkomplexen synthetisieren konnten, in denen noch intakte Zn-Zn-Bindungen zu finden sind, verlaufen die in Kapitel 3.4.2 vorgestellten Reaktionen vermutlich unter Disproportionierung der niedervalenten Ausgangsverbindung und somit unter Spaltung der Zn-Zn-Bindung. NMR-spektroskopische Analysen haben gezeigt, dass die in der Zintl-Phasen-Chemie verwendeten Lösungsmittel, wie NH_3 und Ethylendiamin, zu einer Protonierung der am Zink gebundenen Liganden und somit zu deren Abspaltung führen, was keine ausreichende Stabilisierung der labilen $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Einheit mehr gewährleistet.

Es lässt sich also festhalten, dass die Zusammenführung von Zintl-Phasen, als Vertreter der traditionellen Festkörperchemie, mit Zn(I)-Verbindungen, die in Redoxreaktionen als milde Reduktionsmittel eingesetzt werden können, das Potential bietet, den Zugang zu einer Vielzahl neuartiger Verbindungen finden zu können, für die die Verbindungen **16** und **17** lediglich erste Vertreter darstellen.

4. Zusammenfassung

Die verschiedenen Reaktivitätsstudien haben gezeigt, dass die Oxidationsstufe der Zink-Atome in den verwendeten Ausgangsverbindungen einen sehr großen Einfluss auf den Reaktionsverlauf hat.

Bei den meisten Umsetzungen von Cp^*_2Zn mit den unterschiedlichen Substraten (z.B. PhenylnacnacH, *iso*-Propyl-Isocyanat etc.), die im Rahmen dieser Arbeit für die Umsetzungen verwendet wurden, konnten in der Regel nach kurzen Reaktionszeiten und unter milden Bedingungen neue Reaktionsprodukte isoliert werden (Verbindungen **8**, **10** - **15**, siehe Abbildung 60).

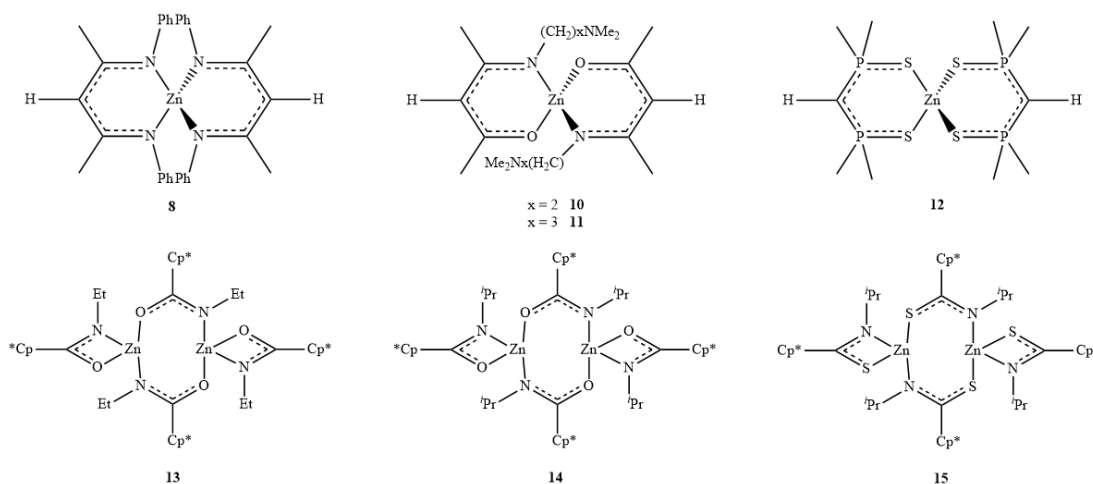


Abbildung 60: Neuartige Zn(II)-Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit präsentiert wurden.

Im Gegensatz hierzu gelang dies in den meisten Fällen der analogen Reaktionen mit Cp^*_2Zn_2 als Edukt nicht. Die deutlich erhöhte Labilität durch den Einschub des zweiten Zink-Atoms erfordert eine hohe kinetische Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle Liganden. So sorgt der Austausch von Mesityl- gegen die nur geringfügig kleineren Phenyl-Gruppen am nacnac-Grundgerüst zu einer stark verringerten Stabilität der Zn(I)-Komponente Phenylnacnac₂Zn₂ (**9**), die sich auch in reiner Form bei Raumtemperatur innerhalb von wenigen Minuten zersetzt, während die entsprechenden Mesityl- oder Di-*iso*-Propylphenyl-Verbindungen Mesnacnac₂Zn₂ und Dippnacnac₂Zn₂ über einen langen Zeitraum als Feststoffe gelagert werden können.

Wie stark sich ein etwas geringerer sterischer Anspruch auf die Komplexstabilität von niedervalenten Zink-Verbindungen auswirkt, haben auch die Reaktionen mit den tridentaten Liganden gezeigt. Obwohl diese, auf dem nacac-Grundgerüst basierenden, Liganden eine zusätzliche Seitenkette mit einem weiteren Donor-Atom tragen und auf diese Weise eine vollständige Absättigung der Koordinationssphäre der Zink-Atome erreicht werden könnte, kommt es auch hier innerhalb von wenigen Sekunden zur Disproportionierung der Zn(I)-Spezies. Vermutlich sorgen die fehlenden Substituenten an den Sauerstoff-Atomen nicht für eine ausreichende Stabilisierung der niedervalenten Zn-Zn-Einheit. Gleiches lässt sich auch für die Reaktionen sagen, in denen Cp^*_2Zn_2 mit anderen Ligandensystemen umgesetzt wurden, die gering-substituierte Heteroatome tragen (z.B. $\text{H}_2\text{C}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2$, siehe Abbildung 61).

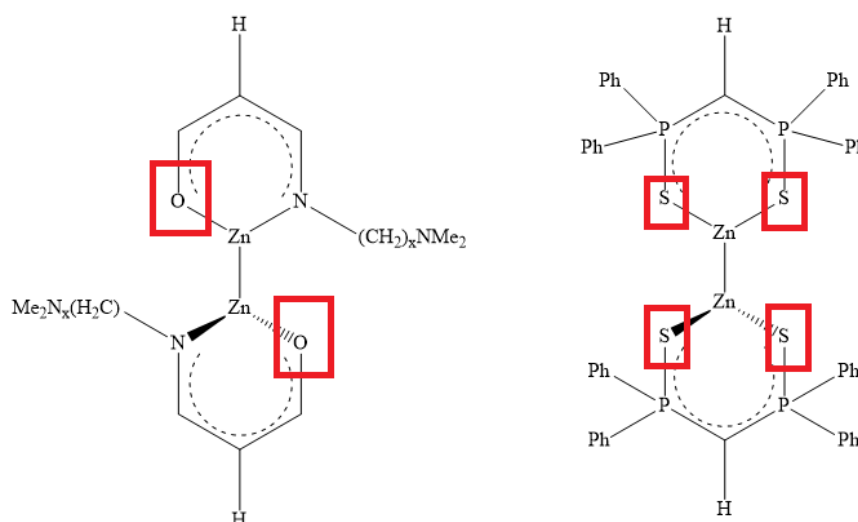


Abbildung 61: Schematische Darstellung der fehlenden Abschirmung durch Heteroatome in den Ligandensystemen an zwei potentiellen Reaktionsprodukten dieser Arbeit.

Die geringere Stabilität der niedervalenten Ausgangsverbindungen sorgt ebenfalls dafür, dass Reaktionsbedingungen nicht vollständig frei gewählt werden können. Die niedrige Thermostabilität vieler Zn(I)-Komplexe und vor allem die des Cp^*_2Zn_2 erfordern äußerst geringe Reaktionstemperaturen von maximal 0°C , insbesondere wenn der Zerfall des Eduktes durch Disproportionierung deutlich schneller als die Bildung des neuen Komplexes ist. Im Gegensatz hierzu kann der Zn(II)-Komplex Cp^*_2Zn auch für mehrere Stunden bei erhöhten Temperaturen oder sogar unter

Rückfluss in Lösung gehalten werden, ohne dass es zu Zersetzungserscheinungen kommt. So gelang auch die Synthese der Insertionsprodukte **13** - **15** erst nach dreistündigem Rühren bei 60°C, während Versuche zur Synthese entsprechender Komplexe aus der Zn(I)-Ausgangsverbindung bei niedrigeren Reaktionstemperaturen erfolglos blieben.

Die Umsetzungen mit den binären Zintl-Phasen zeigten jedoch, dass die einsetzenden Disproportionierungsreaktionen, die zur Zersetzung der Zn^{I} -Verbindung in Zn^0 und eine Zn^{II} -Verbindung führen, auch essentieller Bestandteil der Produktbildung sein können und zu interessanten neuen Verbindungen führen. So weisen verschiedene Beobachtungen und Ergebnisse, wie z.B. die ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionslösungen, darauf hin, dass es zu Beginn der Reaktionen zu einer Protonierung der Liganden durch das Lösungsmittel kommt. Die hierdurch induzierte Abspaltung der Liganden in Form von MesnacnacH verursacht eine enorme Destabilisierung der niedervalenten $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Einheit, die daraufhin unter Disproportionierung zerfällt und so die notwendigen reaktiven Teilchen für die Bildung der Komplexe **16** und **17** freisetzt. Eine Überprüfung dieses vorgeschlagenen Mechanismus und damit auch der Rolle der anfänglichen Disproportionierungsreaktion durch die analoge Reaktion mit der Zn(II)-Verbindung Mesnacnac₂Zn Ausgangsverbindung steht noch aus.

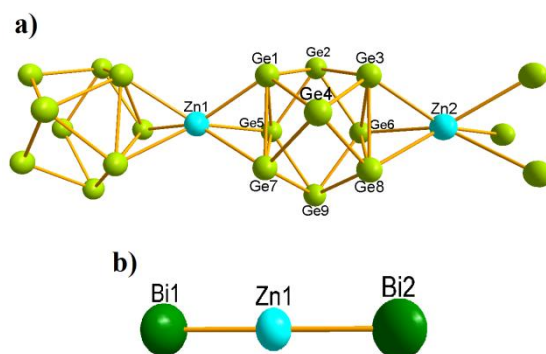


Abbildung 62: Strukturen der in a) Verbindung 16 und b) Verbindung 17 enthaltenen Anionen.

5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Reaktionen wurden mit Hilfe der Standard-Schlenktechnik in einer Argonatmosphäre unter vollständigem Wasser- und Sauerstoffausschluss durchgeführt. Das verwendete Argon (Fa. Air Liquide; Reinheitsgrad 5.0) wurde zunächst über eine Trocknungsanlage geleitet, die aus Molekularsieb 4 Å, Sicapent (P₄O₁₀ mit Feuchtigkeitsindikator) und einem BTS-Katalysator (Fa. BASF, Ludwigshafen) besteht. Verwendete Lösungsmittel wurden entweder über einer Natrium/Kalium-Legierung oder CaH₂ getrocknet und destilliert bzw. einer Trocknungsanlage (Fa. MBraun, München) entnommen und vor Gebrauch entgast. Deuterierte Lösungsmittel (Benzol-d₆, Tetrahydrofuran-d₈, Methylenchlorid-d₂, Chloroform-d₁, Toluol-d₈) wurden über Molekularsieb 4 Å getrocknet und ebenfalls entgast. Glasgeräte wurden bei 140°C im Trockenschrank ausgeheizt, anschließend heiß zusammen gebaut, für 1 h bei 10⁻³ mbar evakuiert und mit Argon geflutet. Die benötigten Feststoffe wurden in einer Glovebox (Fa. MBraun, München) eingewogen. Flüssigkeiten wurden entweder mit Hilfe der Umdrücktechnik oder mit Einwegspritzen in die jeweilige Apparatur überführt.

5.2 Verwendete Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden käuflich erworben und vor Gebrauch ggf. durch Sublimation bzw. Destillation aufgereinigt:

Acetylaceton	C ₅ H ₈ O ₂	Merck
1-Adamantylisocyanat	C ₁₁ H ₁₅ NO	Sigma-Aldrich
Anilin	C ₆ H ₇ N	Acros Organics
Bis(diphenylphosphino)methan	C ₂₅ H ₂₂ P ₂	Acros Organics
Bortrichlorid, 1 M in Hexan	BCl ₃	Acros Organics
<i>n</i> -Butyllithium, 1.6 M in Hexan	C ₄ H ₉ Li	Acros Organics
<i>tert</i> -Butylpyridin	C ₉ H ₁₃ N	Sigma-Aldrich
2,6-Diisopropylanilin	C ₁₂ H ₁₉ N	Acros Organics

3-(Dimethylamino)-1-propylamin	$C_5H_{14}N_2$	Sigma-Aldrich
4-Dimethylaminopyridin	$C_7H_{10}N_2$	Acros Organics
<i>N,N</i> -Dimethylethylendiamin	$C_4H_{12}N_2$	Acros Organics
Ethylisocyanat	C_3H_5NO	Sigma-Aldrich
Glyoxal, 40 wt.% in H_2O	$C_2H_2O_2$	Acros Organics
Isopropylisocyanat	C_4H_7NO	Sigma-Aldrich
Isopropylisothiocyanat	C_4H_7NS	Sigma-Aldrich
Kalium	K	Acros Organics
Kalium- <i>tert</i> -butoxid	C_4H_9KO	Acros Organics
Kaliumhydrid	KH	Acros Organics
Paraformaldehyd	CH_2O	Acros Organics
Pentafluorophenylbromid	C_6F_5Br	SIA «P&M-Invest»
Salzsäure, 2 N in Et_2O	HCl	Acros Organics
Schwefel	S_8	Sigma-Aldrich
2,4,6-Trimethylanilin	$C_9H_{13}N$	Acros-Organics
Zinkchlorid	$ZnCl_2$	Acros Organics

Folgende Verbindungen wurden nach ggf. modifizierten Literaturvorschriften synthetisiert:

- $(Me_5C_5)_2Zn_2$ ^[110]
- $(Me_5C_5)_2Zn$ ^[21]
- $Mesnacnac_2Zn_2$ ^[62]
- 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden ^[111]
- $[B(C_6F_5)_4][H(OEt_2)_2]$ ^[58]
- $PhNC(Me)C(H)C(Me)N(H)Ph$ ^[69]
- $OC(Me)C(H)C(Me)N(H)(CH_2)_xNMe_2$ ($x = 2, 3$) ^[112]
- $H_2C(Ph_2P=S)_2$ ^[78]

Die Untersuchungen der Reaktivität von niedervalenten Zinkverbindungen gegenüber Zintl-Anionen wurde in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr.

Thomas Fässler (Lehrstuhl für Anorganische Chemie mit Schwerpunkt Neue Materialien, Technische Universität München) durchgeführt. Die hierfür benötigten Zintl-Phasen wurden von Dr. Christian Benda synthetisiert und für die Reaktionen zur Verfügung gestellt.

5.3 Analytische Methoden

5.3.1 NMR-Spektroskopie

5.3.1.1 Theoretische Grundlagen ^[113–115]

Bei der NMR-Spektroskopie (engl. *nuclear magnetic resonance*) handelt es sich um ein physikalisches Analyseverfahren zur Strukturaufklärung von (metall-) organischen, anorganischen und Biomolekülen.

Das Prinzip dieser Messmethode basiert auf dem Eigendrehimpuls p (Kernspin), den die meisten Atomkerne besitzen.

$$p = \sqrt{I(I + 1)} \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (1)$$

I = Kernspinquantenzahl

h = Planck'sches Wirkungsquantum

Bei Kernen, deren Kernspinquantenzahl von Null verschieden ist, resultiert aus dem Kernspin ein magnetisches Moment μ für den jeweiligen Kern.

$$\mu = \gamma \cdot p \quad (2)$$

γ = gyromagnetisches Verhältnis

Das Auftreten eines magnetischen Moments ist eine grundlegende Voraussetzung für die Durchführung von Kernresonanzspektroskopie. Hieraus resultiert, dass Kerne mit einer Spinquantenzahl von $I = 0$ NMR-inaktiv und Kerne mit einer Spinquantenzahl von $I \neq 0$ NMR-aktiv sind. Besonders gut eignen sich jedoch diejenigen Isotope, die einen Spin von $I = 1/2$ haben, da Kerne mit größerem Kernspin zusätzlich ein elektrisches Kern-Quadrupolmoment besitzen, das zu störenden Signalverbreiterungen führen kann.

Bringt man einen Kern mit einem Eigendrehimpuls p und einem magnetischen Moment μ in ein äußeres, homogenes Magnetfeld mit der Stärke B_0 , so kommt es zur Ausrichtung des magnetischen Moments, wobei diese mit der sogenannten *Larmor-Frequenz* ν_L in Feldrichtung präzedieren.

$$\nu_L = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| B_0 \quad (3)$$

Auf Grund der Richtungsquantelung gibt es jedoch nur $(2I+1)$ mögliche Orientierungen des magnetischen Moments im Raum. Jeder dieser Orientierungsmöglichkeiten kann ein Energiezustand, die auch als *Kern-Zeeman-Niveaus* bezeichnet werden, zugeordnet werden.

$$E = \gamma \cdot m \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot B_0 \quad (4)$$

m = magnetische Quantenzahl ($I, I-1, \dots, -I$)

Eingestrahlte Energiequanten, z.B. in Form von Radiowellenpulsen, können nun Übergänge zwischen den Energieniveaus induzieren, sofern die Resonanzbedingung

$$\Delta E = h\nu = \gamma \frac{h}{2\pi} \cdot B_0 \quad (5)$$

erfüllt ist. Die Energiedifferenz zwischen den Niveaus ist im Vergleich zu der mittleren thermischen Energie jedoch sehr klein und der energieärmere Zustand nach der *Boltzmann-Verteilung* demnach nur geringfügig stärker besetzt. Bei stetig erfüllter Resonanzbedingung würde der Besetzungsunterschied durch Absorption somit bald aufgehoben sein und eine weitere Durchführung von NMR-Experimenten wäre nicht mehr möglich. Aus diesem Grund liegt zwischen zwei Messungen (*scans*) die sogenannte Relaxationszeit, in der der Kernspin vom angeregten wieder in seinen Grundzustand zurückkehrt.

Die Energie, die für den Übergang in einen angeregten Zustand benötigt wird, ist nicht nur von der Art des Kerns, sondern auch von dessen chemischer Umgebung abhängig, wobei diese von der direkten elektronischen Struktur des jeweiligen Isotops sowie durch vorhandene Nachbaratome gleichermaßen beeinflusst wird. Dies ist auf das zusätzliche Magnetfeld zurückzuführen, das durch die den Kern umgebenden Elektronen und ihrer Bewegung induziert wird. Das effektive

Magnetfeld B_{eff} am Kernort unterscheidet sich demnach von B_0 um das induzierte Feld σB_0 , wobei σ der dimensionslosen Abschirmungskonstante entspricht.

$$B_{\text{eff}} = B_0 - \sigma B_0 \quad (6)$$

Für die Resonanzbedingung eines jeweiligen Kerns ergibt sich hieraus:

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma) \quad (7)$$

Eine unterschiedlich starke Abschirmung von chemisch nicht-äquivalenten Kernen führt also zu verschiedenen Resonanzsignalen im Spektrum. Diese charakteristische Lage der Signale im Spektrum kann demnach Hinweise auf funktionelle Gruppen oder bestimmte Molekülfragmente geben. Zusätzlich kann durch Wechselwirkungen mit benachbarten Kernen eine Feinstruktur der Resonanzsignale im Spektrum beobachtet werden, die ebenfalls zur Strukturaufklärung hinzugezogen werden kann. Die Intensität der verschiedenen Signale kann vor allem in der ^1H -Spektroskopie zur Auswertung benutzt werden, da sie mit der Anzahl chemisch nicht-äquivalenter Protonen in der jeweiligen Verbindung korreliert werden kann.

Gleichungen 6 und 7 zeigen, dass die Resonanzfrequenz jedoch nicht nur von der Umgebung des Kerns, sondern auch vom äußeren Magnetfeld B_0 abhängig ist. Aus diesem Grund lässt sich die Absorption der Kerne nicht mit Hilfe einer absoluten Skala angeben. Es wird stattdessen eine relative Skala verwendet, bei der man die jeweiligen Signallagen auf eine Referenzverbindung bezieht. In der ^1H - und ^{13}C -Spektroskopie verwendet man hierfür üblicherweise Tetramethylsilan (TMS). Die genaue Signallage wird im Spektrum als chemische Verschiebung δ des jeweiligen Kerns angegeben.

$$\delta_X = \frac{\nu_X - \nu_{\text{Referenz}}}{\nu_{\text{Referenz}}} \quad (8)$$

Auf Grund der regulären Größenordnungen von Zähler und Nenner in Gleichung 8, erhält man für δ im Allgemeinen eine besonders kleine Zahl. Aus diesem Grund wird die chemische Verschiebung häufig in *parts per million* (ppm) angegeben.

Die einfache Probenpräparation, die zerstörungsfreie Analyse sowie die breite Anwendbarkeit in Bezug auf Messtemperaturen und zugängliche Kerne hat dazu geführt, dass heutzutage vor allem die NMR-Spektroskopie in Lösung zu den

Standardmethoden zur Bestimmung von Molekülstrukturen bzw. zur Untersuchung von molekularen Wechselwirkungen gehört. Die Nachteile der Kernresonanzspektroskopie liegen in der geringen Häufigkeit vieler Kerne, den kleinen magnetischen Momenten einiger Isotope sowie dem kleinen Besetzungsunterschied der *Kern-Zeeman*-Niveaus im thermischen Gleichgewicht. Unter Berücksichtigung der vorangegangenen Erläuterungen hängt die Empfindlichkeit dieser Messmethode demnach vor allem von der Temperatur, der Magnetfeldstärke B_0 , der Isotopenhäufigkeit und der Spinquantenzahl I des jeweiligen Nuklids ab.

5.3.1.2 Verwendete Geräte und Spezifikationen

NMR-Messungen bei Raumtemperatur sowie temperaturabhängige Messungen wurden an einem Spektrometer Avance 300 der Firma Bruker durchgeführt. Die Messdaten wurden mit Hilfe der Software TopSpin 3.0 (Firma Bruker) ausgewertet. Als Referenzen der chemischen Verschiebungen dienten die Resonanzen der verwendeten Lösemittel (Tabelle 19).

Tabelle 19: Chemische Verschiebungen der verwendeten deuterierten Lösungsmittel.

	Chemische Verschiebung δ im ^1H -NMR-Spektrum [ppm]	Chemische Verschiebung δ im ^{13}C -NMR-Spektrum [ppm]
Benzol- d_6	7.154	128.0
THF- d_8	1.73; 3.58	25.2; 67.4
Chloroform- d_1	7.261	77.0
Methylenchlorid- d_2	5.323	53.8
Toluol- d_8	2.03; 6.98; 7.00; 7.09	20.4; 125.2; 128.0; 137.5

5.3.2 Infrarotspektroskopie

5.3.2.1 Theoretische Grundlagen ^[115,116]

Ebenso wie die Kernresonanzspektroskopie zählt auch die Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) zu den wichtigsten physikalischen Analyseverfahren zur Struktur- aufklärung von unbekannten (metall-)organischen Verbindungen.

Bei dieser molekülspektroskopischen Methode kommt es zur Anregung von Molekülschwingungen durch die Absorption von infraroter Strahlung. Ein schwingendes Molekül lässt sich anschaulich mit Hilfe des sogenannten Hantelmodells darstellen, in dem die Atome bzw. Atomgruppen durch Kugeln dargestellt sind, die über eine Feder miteinander verbunden sind (Abbildung 63). Die beiden Atome mit den Massen m_1 bzw. m_2 haben in der Gleichgewichtslage einen Abstand r_0 zueinander. Regt man die beiden Atome, z.B. durch Streckung, zu einer Schwingung an, so werden sie um den Abstand Δr aus dieser Gleichgewichtslage ausgelenkt.

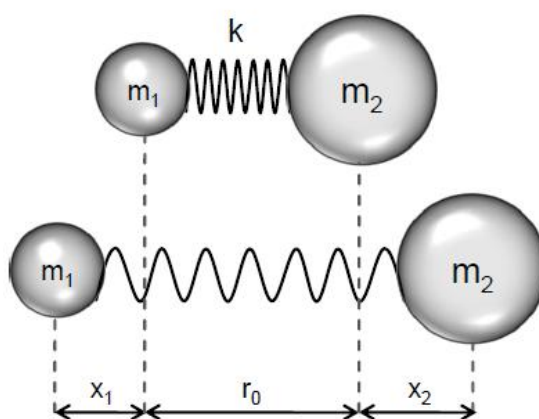


Abbildung 63: Hantelmodell für ein zweiatomiges Molekül. ^[113]

Dem *Hookeschen* Gesetz entsprechend wirkt dieser Auslenkung eine rücktreibende Kraft F entgegen.

$$F = -k \cdot \Delta r \quad (9)$$

k = Kraftkonstante

Die Kraftkonstante k ist demnach ein Maß für die Stärke der Bindung zwischen den an der Schwingung beteiligten Atomen.

In einem realen Molekül können Schwingungen durch die Absorption infraroter Strahlung angeregt werden. Bedingung hierfür ist die Wechselwirkung des Dipolmoments mit dem elektrischen Vektor des Lichts. Da diese Wechselwirkung nur dann auftreten kann, wenn sich das Dipolmoment während der Schwingung ändert, sind auch nur solche Schwingungen IR-aktiv, die diese Bedingung erfüllen.

Viele funktionelle Gruppen oder spezielle Baueinheiten eines Moleküls zeigen charakteristische Schwingungen, denen Absorptionsbanden in definierten Bereichen des IR-Spektrums zugeordnet werden können. Die Lage dieser Absorptionsbanden im IR-Spektrum wird in der Regel in der Einheit der reziproken Wellenlänge $\tilde{\nu}$ (Wellenzahl, cm^{-1}) angegeben:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (10)$$

Diese Einheit hat den Vorteil, dass sie der Frequenz ν der absorbierten Strahlung und damit auch der Energie ΔE direkt proportional ist:

$$\Delta E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \quad (11)$$

Neben den Schwingungen, die sich auf eine einzelne Bindung oder funktionelle Gruppe des Moleküls beschränken, können auch Absorptionsbanden in den IR-Spektren beobachtet werden, die auf Gerüstschwingungen des ganzen Moleküls zurückgeführt werden können. Da diese Banden gewöhnlich in einem Bereich von $\tilde{\nu} \leq 1500 \text{ cm}^{-1}$ auftreten und für das Molekül als Ganzes charakteristisch sind, bezeichnet man diesen Bereich des Spektrums auch als „*fingerprint*“-Region.

Heutzutage werden für die Infrarotspektroskopie in der Regel FT-IR-Spektrometer (*Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer*) verwendet. Diese bestehen aus einer Quelle für infrarote Strahlung, einem Interferometer, einem Detektor und einem Rechner für die Durchführung der *Fourier-Transformation* und die Bearbeitung der erhaltenen Spektren. Das Interferometer ist hierbei meist nach dem sogenannten Prinzip von *Michelson* aufgebaut (Abbildung 64).

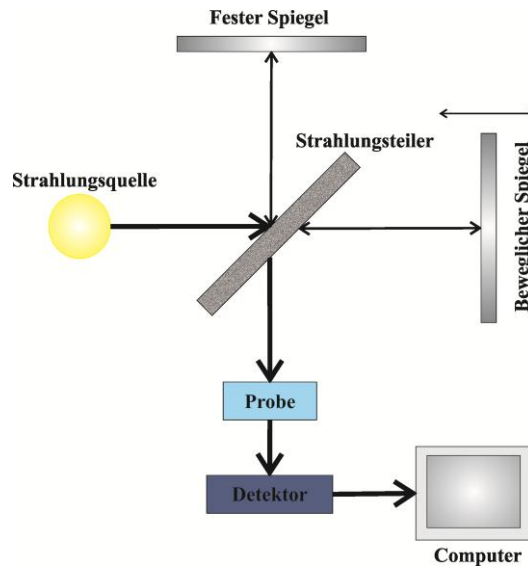


Abbildung 64: Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers.

Die ankommende Strahlung wird an einem halbdurchlässigen Spiegel, dem sogenannten Strahlungsteiler, in zwei kohärente Strahlen mit gleicher Amplitude aufgespalten, wobei der erste Strahl auf einen festen Spiegel, der zweite Strahl auf einen beweglichen Spiegel, dessen Position sich kontinuierlich mit einer definierten Geschwindigkeit ändert, trifft. Beide Strahlen werden an den jeweiligen Spiegeln reflektiert, treffen erneut auf den Strahlungsteiler und werden hier wieder zusammengeführt. Hierbei kann es zu verschiedenen Interferenzen zwischen den beiden Strahlen kommen, wobei die Art der Interferenz abhängig ist von der jeweiligen Position des beweglichen Spiegels. Im Anschluss trifft der Strahl zunächst auf die Probe um dann vom Detektor als zeitabhängiges Signal registriert zu werden. Das resultierende Interferogramm kann nun mit Hilfe der *Fourier*-Transformation von der Zeit- in die Frequenzdomäne und so in ein Spektrum umgewandelt werden. Im Gegensatz zu wellenlängendispersiv arbeitenden Spektrometern zeichnen sich FT-IR-Spektrometer durch ein verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis, höhere Frequenzgenauigkeiten und wesentlich kürzere Messzeiten aus.

IR-Spektroskopie lässt sich an gasförmigen, flüssigen oder festen Proben, in reiner oder gelöster Form, nach einfacher Probenpräparation und mit kleinsten Substanzmengen durchführen. Durch die geringe Energieeinwirkung auf die Proben und den niedrigen Energieaufwand, der für die Durchführung von Messungen

benötigt wird, handelt es sich hierbei um eine zerstörungsfreie und umweltfreundliche Analysemethode.

Für Untersuchungen von dünnen Filmen oder Beschichtungen, Polymeren, stark absorbierende Proben, aber auch von einfachen Feststoffen und Flüssigkeiten bietet sich eine spezielle Messtechnik, die sogenannte ATR- Technik (Abgeschwächte Totalreflexion, engl. *attenuated total reflection*), an. Das Kernstück einer ATR-Einheit bildet der ATR-Kristall, der aus einem optisch dichten, für infrarote Strahlung transparenten Material (z.B. ZnSe, AgCl, TlBrI, Diamant) besteht. Tritt ein infraroter Strahl in den Kristall ein, so wird er an der Grenzfläche vollständig reflektiert. Die durch die Totalreflexion erzeugte evaneszente Welle außerhalb des Kristalls kann in ein optisch weniger dichtes Medium eintreten, wobei die Eindringtiefe d für typische Winkel und Brechungsindices lediglich ca. $1/5$ bis $1/4$ der Wellenlänge λ der einfallenden Strahlung und somit häufig nicht mehr als $0,5 - 5 \mu\text{m}$ beträgt. Auf diese Weise kann eine Probe, die in engen Kontakt zum ATR-Kristall gebracht wird, mit der infraroten Strahlung wechselwirken, was eine Abschwächung des im Wellenleiter geführten Lichts zur Folge hat.

$$d = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (12)$$

α = Grenzwinkel der Totalreflexion

n_1 = Brechungsindex des optisch dünneren Mediums (Probe)

n_2 = Brechungsindex des optisch dichteren Mediums (Kristall)

Die geringe Eindringtiefe sorgt für eine geringere Empfindlichkeit und eine geringere Intensität von Signalen bei kleineren Wellenlängen, macht die ATR-IR-Spektroskopie jedoch auch zu einer oberflächensensitiven Methode, die sich vor allem für stark absorbierende Proben geeignet. Ein weiterer Vorteil ist, dass eine vorhergehende Probenpräparation entfällt, da die zu untersuchenden Substanzen direkt auf den ATR-Kristall gebracht werden.

5.3.2.2 *Verwendete Geräte und Spezifikationen*

IR-Messungen wurden mit einem ATR-FT-IR-Spektrometer ALPHA-P der Firma Bruker durchgeführt. Da sich das Gerät in einer Glovebox befindet, konnten die Substanzen direkt auf den Kristall aufgebracht werden. Die Auswertung und Bearbeitung der Messdaten wurde mit Hilfe der Software OPUS 6.5 (Firma Bruker) vorgenommen.

5.3.3 *Einkristall-Röntgenstrukturanalyse*

5.3.3.1 *Theoretische Grundlagen* ^[117,118]

Bei der Röntgenstrukturanalyse handelt es sich um ein Verfahren, mit dessen Hilfe sich die Anordnung der Atome in einem Kristallgitter und somit die Struktur eines kristallinen Stoffs bestimmen lässt. Die Grundlage dieser Methode bildet die Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit den Atomen des Kristalls und den daraus resultierenden charakteristischen Beugungsbildern, die die Informationen über sämtliche Strukturparameter der zu untersuchenden Probe enthalten.

Bestrahlt man ein dreidimensionales Gitter mit Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ , so wird diese an den Elektronenwolken der Atome des jeweiligen Kristallgitters elastisch gebeugt. Das bedeutet, dass jedes Atom zum Ausgangspunkt einer kugelförmigen Streuwelle derselben Wellenlänge wird. Zwischen den Streuwellen kann es nun zu verschiedenen Interferenzerscheinungen wie (partieller) Auslöschung (destruktive Interferenz) oder Verstärkung (konstruktive Interferenz) der Streuwellen kommen. Bedingung für konstruktive Interferenz ist, dass sich die interferierenden Streuwellen in gleicher Phase befinden. Dies ist immer dann der Fall, wenn der Gangunterschied δ zwischen den Wellen $n\lambda$ (n = Beugungsordnung, natürliche Zahl), also ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge beträgt.

Röntgenbeugung lässt sich auch als Reflexion der Röntgenstrahlung an Netzebenen beschreiben, also an Ebenen, die durch drei Punkte des Translationsgitters des Kristalls aufgespannt und mit Hilfe der sogenannten *Miller-Indices* hkl definiert werden. Betrachtet man zwei mit dem Abstand d untereinander liegende Netzebenen, an denen Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ gebeugt wird, so muss auch hier die

oben genannten Bedingung $\delta = n\lambda$ erfüllt sein, um konstruktive Interferenz und somit einen beobachtbaren Reflex im Beugungsbild zu erhalten.

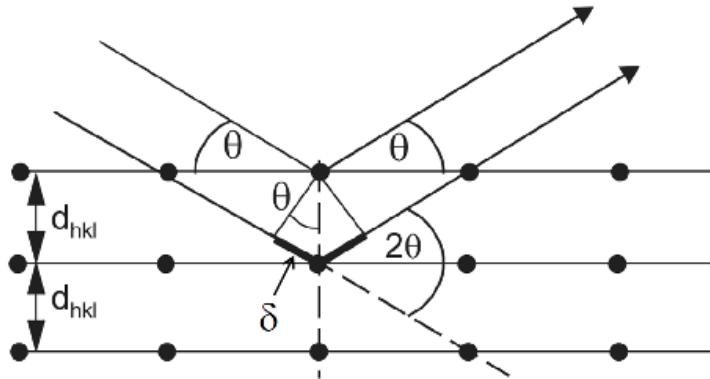


Abbildung 65: Schematische Darstellung zur Ableitung der Bragg-Gleichung.

Wie aus Abbildung 65 ersichtlich wird, ist dies auf Grund der Winkelabhängigkeit von δ jedoch nur für bestimmte Werte von θ gegeben und somit lediglich dann der Fall, wenn die sogenannte *Bragg-Gleichung* (Gleichung 13) erfüllt ist.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (13)$$

Um die für eine umfassende Kristallstrukturanalyse benötigte Anzahl von Reflexen im Beugungsbild (1000 bis 50.000) beobachten zu können, muss die Bragg-Gleichung für möglichst viele Winkel θ erfüllt sein. Dies lässt sich in der Praxis durch die Variation der räumlichen Orientierung des Kristalls zum einfallenden Röntgenstrahl umsetzen. Mechanisch kann dies durch die Verwendung von Vierkreis-Diffraktometern realisiert werden. Sie besitzen drei Drehachsen, die sich in einem Punkt schneiden, in dem der Kristall, der auf dem Goniometerkopf fixiert wurde, zentral positioniert wird. Mit Hilfe von computergesteuerten Motoren kann der Kristall so im Raum positioniert werden, dass die *Bragg-Gleichung* für eine bestimmte Netzebene erfüllt ist und gleichzeitig der Reflex in die Horizontalebene fällt, in der der Detektor auf einem vierten Kreis die Intensität registrieren kann. Je nach Aufbau und Anordnung der vier Kreise unterscheidet man zwischen der *Euler-* und der *Kappa-Geometrie* (Abbildung 66).

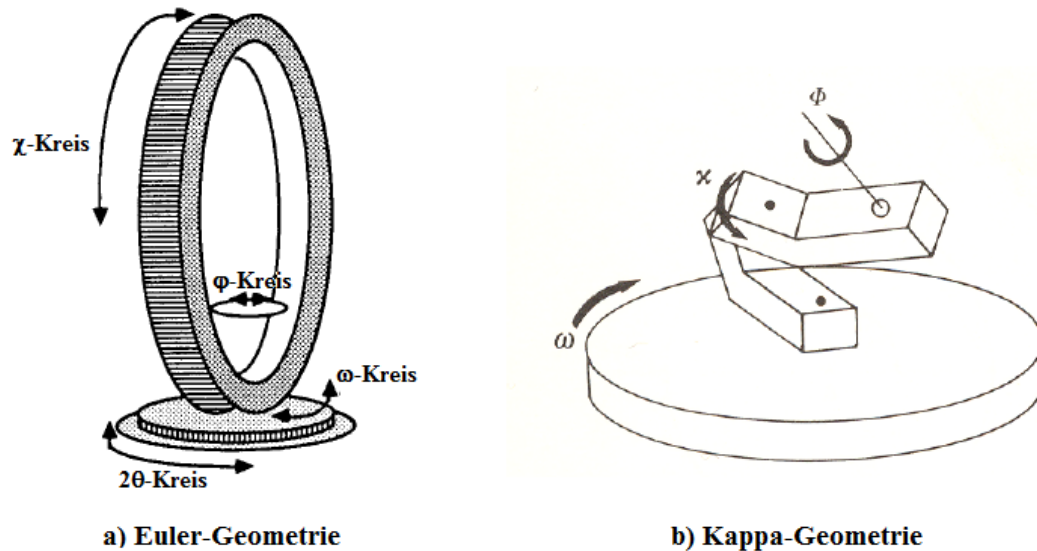


Abbildung 66: Schematischer Aufbau von Vierkreis-Diffraktometern nach der a) Euler- und b) der Kappa-Geometrie.^[117,119]

Ein *Euler*-Goniometer ist um den horizontal gelegenen ω -Kreis drehbar. Senkrecht auf diesem steht der χ -Kreis, auf dessen Innenseite der Goniometerschlitten inklusive des Goniometerkopfes angebracht ist. Dieser lässt sich schließlich mit Hilfe des ϕ -Kreises um seine eigene Achse drehen. Der Detektor befindet sich auf dem 2θ -Kreis, der coaxial zum ω -Kreis liegt. Bei Goniometern, die nach der *Kappa*-Geometrie konstruiert sind, sind die ω - und 2θ -Kreise analog zur *Euler*-Geometrie angeordnet. Die Rolle der ϕ -Achse übernehmen hierbei jedoch die κ -Achse, die um 50° gegen die Horizontalebene geneigt ist, sowie die ω_κ -Achse, die wiederum um 50° gegen die κ -Achse geneigt ist. Durch Drehungen um diese beiden Kreise kann der Kristall in die gleichen Positionen gebracht werden, wie durch Drehung auf dem χ -Kreis. Durch den Wegfall des räumlich anspruchsvollen χ -Kreises können bei Geräten mit *Kappa*-Geometrie zusätzliche Geräte, wie z.B. eine Kühlvorrichtung, angebracht werden. Des Weiteren können im Gegensatz zur *Euler*-Geometrie Einschränkungen in den ω -Winkeln vermieden werden. Allerdings ist hier der obere Bereich des Raums (Eulerwinkel: $\chi > 100^\circ$) nicht zugänglich ist.

Bei einer Messung wird zunächst die Orientierungsmatrix und damit die Elementarzelle des Kristalls bestimmt. Danach erfolgt die eigentliche Datensammlung, in der die Reflexe mit den zugehörigen Intensitäten gemessen werden, aus denen sich schließlich das vollständige Beugungsbild darstellen lässt.

Einen großen Vorteil bieten hierbei heutzutage Flächendetektorsysteme, z.B. CCD-Systeme (*charge coupled device*-Systeme), da mit ihrer Hilfe die gesamten Beugungseigenschaften der vorliegenden Probe in verhältnismäßig kurzer Zeit erfasst und abgebildet werden können, wodurch viele Fehlerquellen vermieden werden, die bei Routinemessungen mit anderen Detektoren auftreten können.

5.3.3.2 Verwendete Geräte und Spezifikationen

Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem D8 KAPPA series II-Diffraktometer der Firma Bruker, das mit einem APEX II CCD-Flächendetektor ausgestattet ist, durchgeführt. Für die anschließenden Strukturlösungen und -verfeinerungen wurden die Programme SHELXS-97 bzw. SHELXL-97 verwendet. Die graphische Darstellung der Kristallstrukturen erfolgte mit Hilfe der Software Diamond.

5.3.4 Elementaranalyse und Atomabsorptionsspektroskopie

Elementaranalysen und atomabsorptionsspektroskopische Messungen wurden vom Labor für Mikroanalytik und Thermoanalyse der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

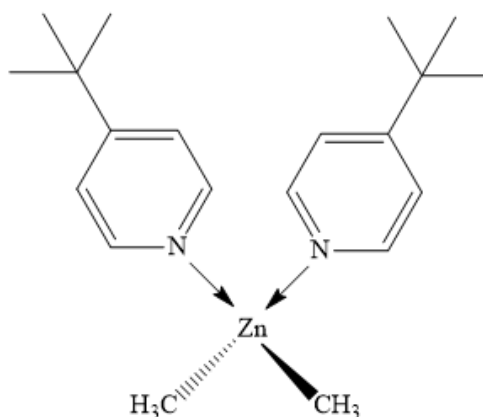
5.3.5 Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktmessgerät der Firma Mettler Toledo in verschlossenen Kapillaren bestimmt und sind unkorrigiert.

5.4 Synthesen und Umsetzungen

5.4.1 Adduktbildung

5.4.1.1 Synthese von $\text{Me}_2\text{Zn}(4\text{-tert-BuPy})_2$, **1**



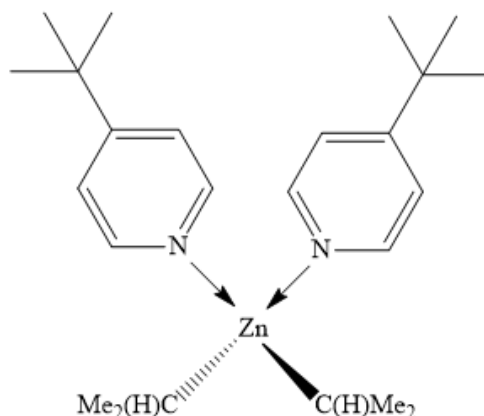
Durchführung:

Zu einer Lösung aus Me_2Zn (0.21 g, 2.2 mmol) in 5 mL Pentan wird bei 0°C *tert*-Butylpyridin (0.68 g, 5.0 mmol) gespritzt. Anschließend wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach 12 h bei -30°C kann **1** in Form von farblosen Kristallen isoliert werden.

Analytik:

Ausbeute: 0.57 g (71 %). Schmelzpunkt: 62°C. Elementaranalyse gefunden (berechnet) für $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Zn}$ (365.88 g·mol⁻¹): H 8.7 (8.8), C 65.1 (65.7), N 7.5 (7.7), Zn 16.8 (17.9) %. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = -0.13 (s, 6H, ZnMe_2), 0.96 (s, 18H, CMe_3), 6.75 (dd, ³J_{HH} = 4.4, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 4H, C(3)-H), 8.43 (dd, ³J_{HH} = 4.4, ³J_{HH} = 1.6 Hz, 4H, C(2)-H). ¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = 1.4 (ZnMe_2), 30.2 (CMe_3), 34.3 (CMe_3), 120.8 (C(3)), 149.7 (C(2)), 159.9 (C(4)). IR: ν = 2965, 2909, 2881, 2810, 1604, 1496, 1413, 1366, 1260, 1222, 1145, 1072, 1010, 828, 799, 633, 569, 515, 465 cm⁻¹.

5.4.1.2 Synthese von (4-^{tert}Butylpyridin)₂ZnⁱPr₂, **2**



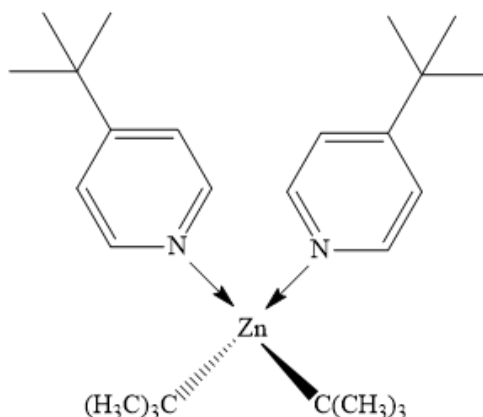
Durchführung:

Zu einer Lösung aus ⁱPr₂Zn (0.43 g, 2.8 mmol) in 5 mL Pentan wird bei 0°C ^{tert}Butylpyridin (0.68 g, 5.0 mmol) gespritzt. Anschließend wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum kann **2** als gelber Feststoff isoliert werden.

Analytik:

Ausbeute: 0.80 g (68 %). Schmelzpunkt: 66°C. Elementaranalyse gefunden (berechnet) für C₂₄H₄₀N₂Zn (421.98 g·mol⁻¹): H 9.4 (9.6), C 68.1 (68.3), N 6.7 (6.6), Zn 17.2 (15.5) %. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = 0.95 (s, 18H, CMe₃), 1.00 (m, 2H, Me₂CH), 1.62 - 1.64 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 12H, Me₂CH), 6.77 (dd, ³J_{HH} = 4.1, ³J_{HH} = 1.6 Hz, 4H, C(3)-H), 8.38 (dd, ³J_{HH} = 4.7, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 4H, C(2)-H). ¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = 16.2 (Me₂CH), 23.9 (Me₂CH), 30.2 (CMe₃), 34.4 (CMe₃), 121.0 (C(3)), 149.6 (C(2)), 160.2 (C(4)). IR: ν = 2965, 2926, 2908, 2868, 2794, 2688, 1605, 1546, 1497, 1458, 1414, 1366, 1273, 1222, 1070, 1011, 937, 866, 842, 829, 719, 570, 537, 490, 466 cm⁻¹.

5.4.1.3 Synthese von $(4\text{-tert-BuPy})_2\text{Zn}^{\text{tert}Bu}_2$, **3**



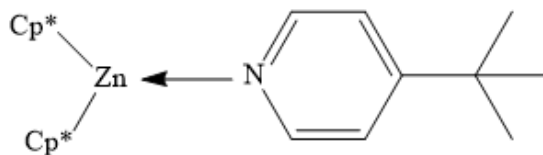
Durchführung:

Zu einer Lösung aus $^{\text{tert}Bu}_2\text{Zn}$ (0.36 g, 2.0 mmol) in 5 mL Pentan wird bei 0°C 4-*tert*-Butylpyridin (0.68 g, 5.0 mmol) gespritzt. Anschließend wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum kann **3** als gelber Feststoff isoliert werden.

Analytik:

Ausbeute: 0.53 g (59 %). Schmelzpunkt: 77°C. Elementaranalyse gefunden (berechnet) für $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{Zn}$ ($450.05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): H 9.7 (9.9), C 68.6 (69.4), N 6.1 (6.2), Zn 16.6 (14.5) %. ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ = 0.95 (s, 18H, CMe_3), 1.39 (s, 18H, CMe_3), 6.78 - 6.80 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$, $^3J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$, 4H, C(3)-H), 8.37 - 8.39 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$, $^3J_{\text{HH}} = 1.6 \text{ Hz}$, 4H, C(2)-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ = 24.8 ($\text{Zn}(\text{CMe}_3)_2$), 30.3 (CMe_3), 34.3 (CMe_3), 34.7 ($\text{Zn}(\text{CMe}_3)_2$), 120.7 (C(3)), 150.2 (C(2)). IR: ν = 2967, 2929, 2907, 2776, 2735, 2678, 1608, 1458, 1415, 1366, 1274, 1224, 1072, 1007, 826, 808, 720, 569, 538, 497, 392 cm^{-1} .

5.4.1.4 Synthese von (4-*tert*-BuPy)₂ZnCp*₂, **4**



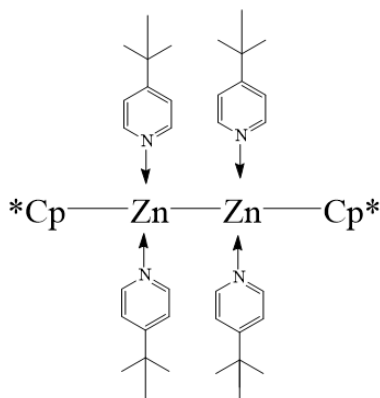
Durchführung:

Zu einer Lösung aus Cp*₂Zn (0.50 g, 1.5 mmol) in 5 mL Pentan wird 4-*tert*-Butylpyridin (0.20 g, 1.5 mmol) gespritzt. Anschließend wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Farblose Kristalle von **4** können nach 24 h Lagerung bei -30°C isoliert werden.

Analytik:

Ausbeute: 0.65 g (91 %). Schmelzpunkt: 107°C. Elementaranalyse gefunden (berechnet) für C₂₉H₄₃NZn (471.05 g·mol⁻¹): H 9.1 (9.2), C 73.2 (73.9), N 3.1 (3.0), Zn 13.9 (13.9) %. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = 0.93 (s, 9H, CMe₃), 1.95 (s, 30H, C₅Me₅), 6.68 (dd, ³J_{HH} = 4.7, ³J_{HH} = 1.6 Hz, 2H, C(3)-H), 7.87 (dd, ³J_{HH} = 4.4, ³J_{HH} = 1.6 Hz, 2H, C(2)-H). ¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = 11.7 (C₅Me₅), 30.1 (CMe₃), 34.5 (CMe₃), 113.3 (C₅Me₅), 120.1 (C(3)), 148.5 (C(2)), 160.8 (C(4)). IR: ν = 2957, 2902, 2848, 1614, 1420, 1370, 1315, 1275, 1229, 1077, 1026, 937, 826, 793, 728, 634, 571, 409 cm⁻¹.

5.4.1.5 Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2(4\text{-tert-BuPy})_4]$, **5**



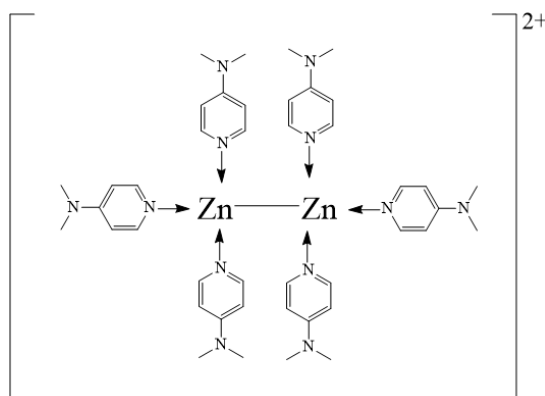
Durchführung:

Zu einer Lösung aus Cp^*_2Zn_2 (0.10 g, 0.25 mmol) in 1 mL CDCl_3 wird 4-*tert*-Butylpyridin (73.2 μL , 0.5 mmol) gespritzt. Die Bildung von **5** lässt sich durch die spontane Farbänderung der Reaktionslösung von farblos zu gelb nachvollziehen. Direkt im Anschluss wird die Lösung ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Eine Isolierung von **5** gelang nicht.

Analytik:

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 1.35 (s, 18H, CMe_3), 2.19 (s, 6H, C_5Me_5), 2.22 (s, 3H, C_5Me_5), 2.25 (s, 6H, C_5Me_5), 7.57 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 4H, C(3)-H), 8.68 (br, 4H, C(2)-H).

5.4.1.7 Synthese von $[\text{Zn}_2(\text{dmap})_6]^{2+} \{[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)]_2\}_2$, **6**



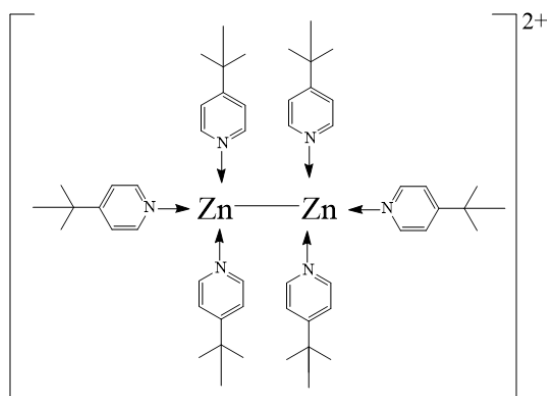
Durchführung:

Zu einer auf -30°C gekühlten Lösung aus Cp^*Zn_2 (0.05 g, 0.125 mmol) und $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4][\text{H}(\text{OEt}_2)_2]$ (0.21 g, 0.25 mmol) in CH_2Cl_2 wird langsam eine Lösung aus dmap (0.09 g, 0.75 mmol) in CH_2Cl_2 gespritzt. Anschließend wird zunächst für 1 h bei -30°C gerührt, um die klare, farblose Lösung danach für weitere 12 h bei dieser Temperatur zu lagern. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum verbleibt ein farbloser, schaumartiger Rückstand, in dem mittels ^1H -NMR-spektroskopischer Untersuchungen Signale für **6** nachgewiesen werden können.

Analytik:

Ausbeute: 0.06 g (21 %). ^1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = 3.05 (s, 36H, NMe_2), 6.57 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$, $^3J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 12H, C(3)-H), 7.94 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 12H, C(2)-H). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (235 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = -167.57 (t, *m*-F), -163.71 (t, *p*-F), -133.09 (s, *o*-F).

5.4.1.8 Synthese von $[\text{Zn}_2(4\text{-tert-BuPy})_6]^{2+}\{[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)]_2\}_2$, **7**



Durchführung:

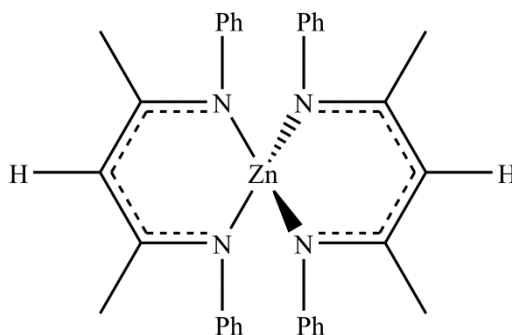
Zu einer auf -30°C gekühlten Lösung aus Cp^*Zn_2 (0.10 g, 0.25 mmol) und $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4][\text{H}(\text{OEt})_2]$ (0.42 g, 0.50 mmol) in CH_2Cl_2 wird langsam eine Lösung aus 4-*tert*-Butylpyridin (0.18 g, 1.50 mmol) in CH_2Cl_2 gespritzt. Anschließend wird zunächst für 1.5 h bei -30°C gerührt, um die gelb-gold gefärbte Lösung danach für weitere 12 h bei dieser Temperatur zu lagern. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum verbleibt ein oranger, schaumartiger Rückstand, in dem ^1H -NMR-spektroskopisch Signale von **7** nachgewiesen werden können.

Analytik:

^1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = 1.33 (s, 54H, CMe_3), 7.51 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 4.6, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.5 Hz, 12H, C(3)-H), 8.42 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 4.6, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.5 Hz, 12H, C(2)-H).
 $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (235 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = -167.47 (t, *m*-F), -163.66 (t, *p*-F), -133.00 (s, *o*-F).

5.4.2 Ligandensubstitutionsreaktionen

5.4.2.1 Synthese von $\{HC[C(Me)NPh]_2\}_2Zn$, **8**



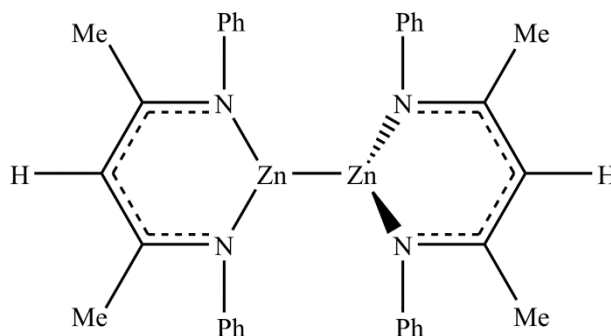
Durchführung:

Zu einer Lösung aus Cp^*_2Zn (0.17 g, 0.5 mmol) in Pentan wird eine Lösung aus $PhNC(Me)C(H)C(Me)N(H)Ph$ (0.25 g, 1.0 mmol) in Pentan gegeben und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhält man **8** als gelben Feststoff.

Analytik:

Ausbeute: 0.25 g (89 %). Schmelzpunkt: 114°C. Elementaranalyse gefunden (berechnet) für $C_{34}H_{34}N_4Zn$ (564.06 g·mol⁻¹): H 6.08 (6.08), C 68.50 (72.40), N 9.08 (9.93) %. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 1.74 (s, 6H, CH₃), 4.74 (s, 1H, CH), 6.58 (d, 4H, *o*-CH), 6.99 (t, 2H, *p*-CH), 7.15 (t, 4H, *m*-CH). ¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 22.8 (*Me*), 96.0 (*C_γ*), 123.3 (*m*-C), 124.7 (*o*-C), 128.4 (*p*-C), 150.4 (*ipso*-C), 165.8 (*C_β*). IR: ν = 3060, 3027, 2992, 2922, 1594, 1548, 1524, 1482, 1450, 1364, 1362, 1279, 1197, 1171, 1153, 1097, 1070, 1022, 937, 907, 838, 802, 752, 697, 663, 628, 614, 553, 534, 518, 452, 429 cm⁻¹.

5.4.2.2 Synthese von $\{HC[C(Me)NPh]_2\}_2Zn_2$, **9**



Durchführung:

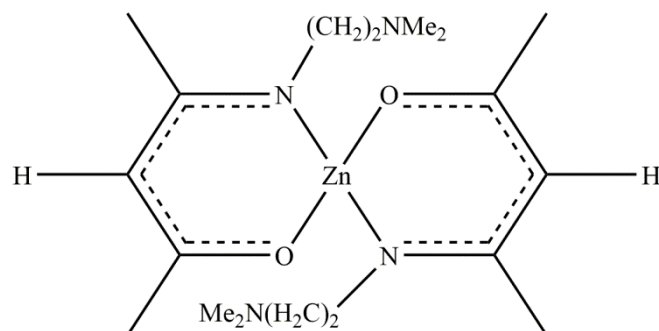
Zu einer Lösung aus $Cp^*_2Zn_2$ (0.20 g, 0.5 mmol) in Pentan wird bei $-30^\circ C$ eine Lösung aus $PhNC(Me)C(H)C(Me)N(H)Ph$ (0.25 g, 1.0 mmol) in Pentan gegeben. Die Reaktionslösung wird langsam auf $-20^\circ C$ erwärmt, um anschließend für 2 h bei dieser Temperatur gerührt zu werden. Nachdem die gelbe Lösung für 12 h bei $-80^\circ C$ gelagert wird, fällt **9** als Feststoff aus, so dass er abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden kann.

Analytik:

1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$): δ = 1.71 (s, 6H, CH_3), 4.77 (s, 1H, CH), 6.60 (d, 4H, *o*-CH), 6.93 (t, 2H, *p*-CH), 7.09 (t, 4H, *m*-CH).

Auf Grund der schnellen Zersetzung von **9** bei Temperaturen oberhalb von $0^\circ C$ konnten keine weiteren Analysen durchgeführt werden.

5.4.2.3 Synthese von $[OC(Me)C(H)C(Me)N(CH_2)_2NMe_2]_2Zn$, **10**



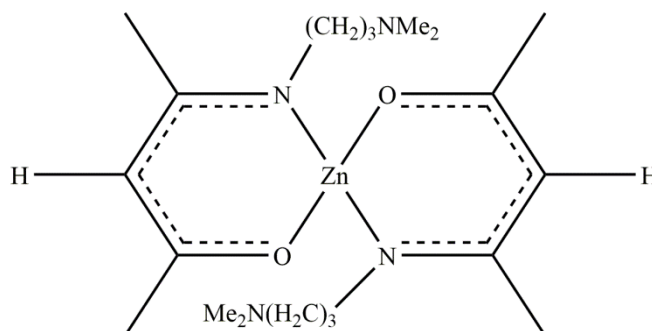
Durchführung:

Der Ligand $OC(Me)C(H)C(Me)N(H)(CH_2)_2NMe_2$ (0.17 g, 1.0 mmol) wird zu einer Lösung aus Cp^*_2Zn (0.17 g, 0.5 mmol) in Hexan gegeben und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung über Nacht bei 4°C gelagert, wobei sich farblose Kristalle von **10** bilden.

Analytik:

Ausbeute: 0.18 g (91 %). Schmelzpunkt: 56°C. Elementaranalyse gefunden (berechnet) für $C_{18}H_{34}N_4O_2Zn$ ($403.86 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$): H 8.57 (8.48), C 53.21 (53.53), N 13.74 (13.87) %. 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25°C): δ = 1.89 (s, 3H, CH_3), 1.90 (s, 3H, CH_3), 2.17 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 2.37 (m, 1H, CH_2), 2.48 (m, 1H, CH_2), 3.29 (m, 1H, CH_2), 3.39 (m, 1H, CH_2), 4.74 (s, 1H, CH). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 25°C): δ = 22.1 ($C_{\beta}Me$), 28.8 ($C_{\delta}Me$), 45.3 ($NCH_2CH_2NMe_2$), 47.4 ($NCH_2CH_2NMe_2$), 58.9 ($NCH_2CH_2NMe_2$), 96.6 (C_{γ}), 171.5 ($C_{\beta}N$), 182.8 ($C_{\delta}O$). IR: ν = 2914, 2853, 2814, 2766, 2140, 2121, 1657, 1577, 1508, 1477, 1412, 1347, 1293, 1247, 1202, 1092, 1060, 1004, 987, 935, 887, 789, 746, 733, 722, 672, 642, 616, 580, 545, 496, 472, 435 cm^{-1} .

5.4.2.4 Synthese von $[OC(Me)C(H)C(Me)N(CH_2)_3NMe_2]_2Zn$, **11**



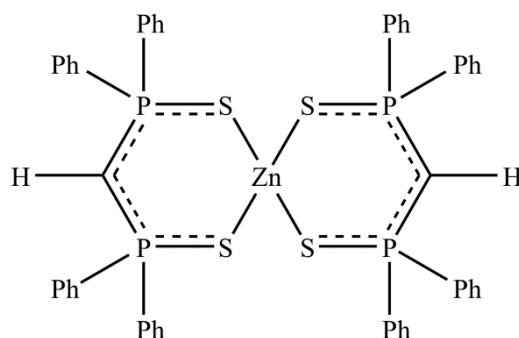
Durchführung:

Zu einer Lösung aus Cp^*_2Zn (0.34 g, 1.0 mmol) in Toluol wird $OC(Me)C(H)C(Me)N(H)(CH_2)_3NMe_2$ (0.37 g, 2.0 mmol) gegeben und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile erhält man **11** als hellgelben Feststoff.

Analytik:

Ausbeute: 0.15 g (35 %). Schmelzpunkt: 64°C. 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25°C): δ = 1.65 (m, 2H, CH_2), 1.89 (s, 3H, CH_3), 1.92 (s, 3H, CH_3), 2.15 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 2.23 (t, 2H, CH_2), 3.28 (t, 2H, CH_2), 4.76 (s, 1H, CH). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 25°C): δ = 21.9 ($C_{\beta}Me$), 27.5 ($C_{\delta}Me$), 28.9 ($NCH_2CH_2CH_2NMe_2$), 45.4 ($NCH_2CH_2CH_2NMe_2$), 49.2 ($NCH_2CH_2CH_2NMe_2$), 57.4 ($NCH_2CH_2CH_2NMe_2$), 97.0 (C_{γ}), 172.5 ($C_{\beta}N$), 182.1 ($C_{\delta}O$). IR: ν = 2912, 2851, 2814, 2766, 2139, 2121, 1657, 1577, 1511, 1477, 1412, 1347, 1293, 1247, 1202, 1092, 1060, 1004, 987, 934, 887, 789, 746, 733, 722, 672, 642, 616, 580, 545, 496, 472, 435 cm^{-1} .

5.4.2.5 Synthese von $[HC(Ph_2PS)_2]_2Zn$, **12**



Durchführung:

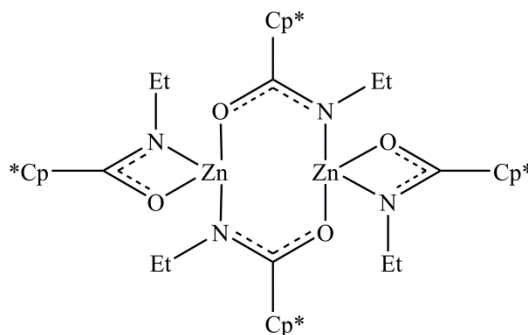
Eine Lösung aus $H_2C(Ph_2P=S)_2$ (0.45 g, 1.0 mmol) in CH_2Cl_2 wird zu einer Lösung aus Cp^*_2Zn (0.17 g, 0.5 mmol) in Hexan gegeben und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird eingengt und bei Raumtemperatur gelagert. Farblose Kristalle von **12** bilden sich nach 12 h.

Analytik:

Ausbeute: 0.46 g (95 %). Schmelzpunkt: $> 210^\circ C$. Elementaranalyse gefunden (berechnet) für $C_{50}H_{42}P_4S_4Zn$ ($960.41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): H 4.56 (4.41), C 62.17 (62.53), S 12.41 (13.35) %. 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, $25^\circ C$): $\delta = 3.98$ (t, $^2J_{P-H} = 13.4 \text{ Hz}$, 1H, HCP_2), 7.19 - 7.31 (m, 12H, $m-/p-CH$), 7.77 - 7.85 (m, 8H, $o-CH$). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75 MHz, $CDCl_3$, $25^\circ C$): $\delta = 16.9$ (t, $^1J_{P-C} = 92.6 \text{ Hz}$, PCP), 127.8 (t, $^3J_{P-C} = 6.4 \text{ Hz}$, $m-CH$), 130.4 (s, $p-CH$), 131.7 (t, $^2J_{P-C} = 5.8 \text{ Hz}$, $o-CH$). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (120 MHz, $CDCl_3$, $25^\circ C$): $\delta = 36.7$. IR: $\nu = 3053, 3001, 2962, 2884, 1478, 1433, 1306, 1261, 1164, 1099, 1027, 999, 799, 772, 736, 685, 619, 570, 557, 534, 502, 785, 476, 410 \text{ cm}^{-1}$.

5.4.3 Insertionsreaktionen

5.4.3.1 Synthese von $[Zn\{OC(Cp^*)NEt\}_2]_2$, **13**



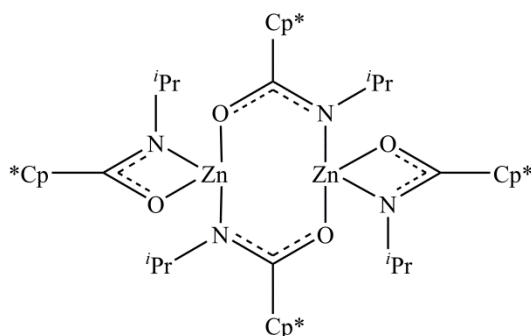
Durchführung:

Eine Lösung aus EtNCO (0.16 mL, 2.0 mmol) in 5 mL Toluol wird zu einer Lösung aus Cp^*_2Zn (0.34 g, 1.0 mmol) in 20 mL Toluol gegeben und für 3 h bei 60°C gerührt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhält man **13** als weißen Feststoff.

Analytik:

Ausbeute: 0.43 g (89 %). Schmelzpunkt: 257°C. Elementaranalyse gefunden (berechnet) für $C_{52}H_{80}N_4O_4Zn_2$ (955.98 g·mol⁻¹): H 8.4 (8.4), C 64.4 (65.3), N 5.4 (5.9) %. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = 1.15 (t, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.58 (s, 3H, C₅Me₅), 1.68 (s, 6H, C₅Me₅), 1.96 (s, 6H, C₅Me₅), 2.95 (q, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, 2H, CH₂CH₃). ¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = 10.3 (C₅Me₅), 11.2 (C₅Me₅), 18.2 (C₅Me₅), 23.2 (CH₃), 34.2 (CH₂), 65.6 (C₅Me₅), 136.3 (C₅Me₅), 140.1 (C₅Me₅), 171.0 (NCO). IR: ν = 2966, 2913, 2853, 1552, 1520, 1442, 1395, 1333, 1281, 1261, 1174, 1086, 1064, 952, 894, 806, 723, 668, 639, 577, 511, 446 cm⁻¹.

5.4.3.2 Synthese von $[Zn\{OC(Cp^*)N^iPr\}_2]_2$, **14**



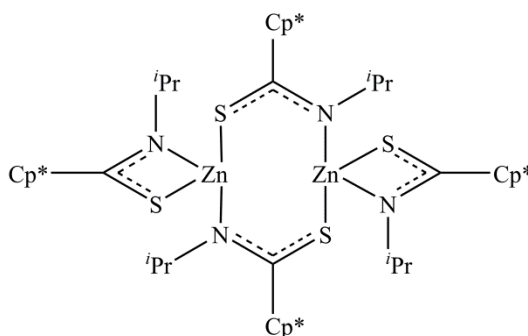
Durchführung:

Eine Lösung aus $iPrNCO$ (0.20 mL, 2.0 mmol) in 5 mL Toluol wird zu einer Lösung aus Cp^*_2Zn (0.34 g, 1.0 mmol) in 20 mL Toluol gegeben und für 3 h bei 60°C gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung leicht eingeeengt und für 12 h bei 0°C gelagert. Farblose Kristalle von **14** bilden sich innerhalb von 12 h.

Analytik:

Ausbeute: 0.48 g (94 %). Schmelzpunkt: > 300°C. Elementaranalyse gefunden (berechnet) für $C_{56}H_{88}N_4O_4Zn_2$ (1012.08 g·mol⁻¹): H 8.7 (8.8), C 64.7 (66.5), N 4.4 (5.4) %. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = 1.18 (d, ³J_{H-H} = 6.2 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.60 (s, 3H, C₅Me₅), 1.69 (s, 6H, C₅Me₅), 1.99 (s, 6H, C₅Me₅), 3.41 (sept, ³J_{H-H} = 6.0 Hz, 1H, CH(CH₃)₂). ¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = 10.2 (C₅Me₅), 11.0 (C₅Me₅), 23.8 (C₅Me₅), 26.4 (CH₃), 49.9 (CH), 66.1 (C₅Me₅), 135.3 (C₅Me₅), 140.1 (C₅Me₅), 175.4 (NCO). IR: ν = 2962, 2914, 2856, 1542, 1516, 1462, 1441, 1408, 1395, 1377, 1360, 1325, 1260, 1172, 1089, 1056, 1012, 872, 799, 730, 695, 682, 634, 575, 512, 463, 428 cm⁻¹.

5.4.3.3 Synthese von $[Zn\{SC(Cp^*)N^iPr\}_2]_2$, **15**



Durchführung:

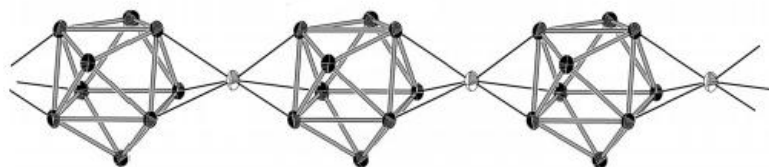
Eine Lösung aus $iPrNCS$ (0.21 mL, 2.0 mmol) in 5 mL Toluol wird zu einer Lösung aus Cp^*_2Zn (0.34 g, 1.0 mmol) in 20 mL Toluol gegeben und für 3 h bei 60°C gerührt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhält man **15** als weißen Feststoff.

Analytik:

Ausbeute: 0.34 g (63 %). Schmelzpunkt: 189°C. Elementaranalyse gefunden (berechnet) für $C_{56}H_{88}N_4S_4Zn_2$ ($1076.33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): H 8.1 (8.2), C 60.2 (62.5), N 4.8 (5.2), S 10.4 (11.9) %. 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25°C): δ = 0.85 (d, $^3J_{H-H}$ = 6.1 Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$), 1.36 (s, 3H, C_5Me_5), 1.74 (s, 6H, C_5Me_5), 1.82 (s, 6H, C_5Me_5), 3.21 (sept, $^3J_{H-H}$ = 6.1 Hz, 1H, $CH(CH_3)_2$). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25°C): δ = 10.6 (C_5Me_5), 11.1 (C_5Me_5), 24.1 (C_5Me_5), 26.9 (CH_3), 50.1 (CH), 66.2 (C_5Me_5), 135.6 (C_5Me_5), 140.8 (C_5Me_5), 197.5 (NCO). IR: ν = 2969, 2904, 2851, 1658, 1518, 1438, 1381, 1360, 1260, 1242, 1174, 1161, 1095, 1013, 996, 934, 873, 798, 749, 630, 596, 497, 456, 442 cm^{-1} .

5.4.4 Umsetzungen mit Zintl-Anionen

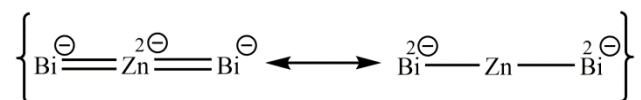
5.4.4.1 Synthese von $[K(18\text{-Krone-6})]_2\{Zn[trans-\mu_2(\eta^3:\eta^3\text{-Ge}_9)]\}(en)$, **16**



Durchführung:

Eine Lösung aus K_4Ge_9 (49 mg, 60 μmol) in 2 mL Ethylendiamin wird tropfenweise zu einer Suspension aus $Mesnacnac_2Zn_2$ (96 mg, 120 μmol) in 1 mL Ethylendiamin gegeben. Das Reaktionsgemisch wird zunächst für 12 h bei Raumtemperatur gerührt, danach filtriert und anschließend mit 4 mL einer toluolischen Lösung von 18-Krone-6 (60 mg, 230 μmol) überschichtet. Nach 2 Monaten kann **16** in Form von dunkelbraunen, blockförmigen Kristallen isoliert werden.

5.4.4.2 Synthese von $K_4[ZnBi_2](NH_3)_{12}$, **17**



Durchführung:

- a) K_5Bi_4 (77 mg, 75 μmol), [2.2.2]crypt (0.113 g, 300 μmol) und $Mesnacnac_2Zn_2$ (60 mg, 75 μmol) werden bei -78°C in ca. 2 mL flüssigem Ammoniak gelöst. Die tief lila gefärbte Lösung wird anschließend für bei einer Temperatur von -70°C gelagert. Verbindung **17** kann nach sechs Monaten in Form von schwarzen Kristallen isoliert werden.
- b) K_3Bi_2 (40 mg, 75 μmol), 18-Krone-6 (40 mg, 150 μmol) und $Mesnacnac_2Zn_2$ (60 mg, 75 μmol) werden bei -78°C in ca. 2 mL flüssigem Ammoniak gelöst. Die tief lila gefärbte Lösung wird anschließend für bei einer Temperatur von -70°C gelagert. In diesem Fall kann Verbindung **17** nach fünf Monaten in Form von schwarzen Kristallen isoliert werden.

Analytik:

Auf Grund der geringen Ausbeute und der extrem hohen Temperaturempfindlichkeit von **17** konnte bislang keine weitere Analytik durchgeführt werden.

6. Literaturverzeichnis

- [1] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [2] E. von Frankland, *Ann. Chem. Pharm.* **1849**, 71, 171–213.
- [3] D. Seyferth, *Organometallics* **2001**, 20, 2940–2955.
- [4] J. Bacsá, F. Hanke, S. Hindley, R. Odedra, G. R. Darling, A. C. Jones, A. Steiner, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 11889–11891; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11685–11687.
- [5] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [6] a) N. Oguni, T. Omi, Y. Yamamoto, A. Nakamura, *Chem. Lett.* **1983**, 841–842; b) M. Kitamura, S. Suga, K. Kawai, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6071–6072; c) B. Schmidt, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1383–1385; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 1321–1323; d) B. Schmidt, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 100–101; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 99–101.
- [7] J. Thiele, *Ber. Dsch. Chem. Ges.* **1901**, 34, 68–71.
- [8] a) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039–1040; b) S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632–635.
- [9] R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1997**, 16, 3855–3858.
- [10] a) P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Cryst. B* **1979**, 35, 1068–1074; b) P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Cryst. B* **1979**, 35, 2020–2032; c) J. D. Dunitz, L. E. Orgel, A. Rich, *Acta Cryst* **1956**, 9, 373–375.
- [11] P. Jutzi, *Chemie in unserer Zeit* **1999**, 33, 342–353.
- [12] P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 969–990.
- [13] P. H. M. Budzelaar, J. J. Engelberts, J. H. van Lenthe, *Organometallics* **2003**, 22, 1562–1576.
- [14] U. Schneider, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2004**.
- [15] S. Harder, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 17–66.
- [16] J. M. Birmingham in *Adv. Organomet. Chem.*, Elsevier, **1965**.
- [17] J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 19, 189–190.

- [18] P. H. Budzelaar, J. Boersma, van der Kerk, Gerrit J.M., A. L. Spek, A. J. Duisenberg, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 281, 123–130.
- [19] T. Aoyagi, H. M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 146, C29–C36.
- [20] D. Schuchmann, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, Essen, **2009**.
- [21] R. Blom, J. Boersma, P. H. M. Budzelaar, B. Fischer, A. Haaland, H. V. Volden, J. Weidlein, *Acta Chem. Scand. A* **1986**, 40, 113–120.
- [22] B. Fischer, P. Wijkens, J. Boersma, G. van Koten, W. J. Smeets, A. L. Spek, P. H. Budzelaar, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 376, 223–233.
- [23] M. A. Chilleck, T. Braun, B. Braun, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 12902–12905.
- [24] a) D. Bravo-Zhivotovskii, M. Yuzefovich, M. Bendikov, K. Klinkhammer, Y. Apeloig, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1169–1171; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1100–1102.; b) C. E. Holloway, M. Melník, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 495, 1–31; c) J. D. Corbett, R. K. McMullan, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2906–2907; d) D. L. Reger, S. S. Mason, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10406–10407.
- [25] D. H. Kerridge, S. A. Tariq, *J. Chem. Soc. (A)* **1967**, 1122–1125.
- [26] a) M. Kaupp, H. G. von Schnering, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4179–4185; b) M.-s. Liao, Q.-e. Zhang, *Inorg. Chem.* **1995**, 5597–5605;
- [27] X. Wang, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 11006–11013.
- [28] I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, 305, 1136–1138.
- [29] S. S. Hepperle, Y. A. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 4657–4663.
- [30] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838.
- [31] S. S. Batsanov, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1999**, 468, 151–159.
- [32] Z. Zhu, R. J. Wright, M. M. Olmstead, E. Rivard, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5939–5942; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5807–5810.
- [33] H. Hao, C. Cui, H. W. Roesky, G. Bai, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Chem. Commun.* **2001**, 1118–1119.
- [34] Z.-Z. Liu, W. Q. Tian, J.-K. Feng, G. Zhang, W.-Q. Li, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2006**, 758, 127–138.

- [35] E. Carmona, A. Galindo, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6626–6637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6526–6536.
- [36] D. del Río, A. Galindo, I. Resa, E. Carmona, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1270–1273; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1244–1247.
- [37] a) D. del Río, A. Galindo, I. Resa, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1244–1247; b) Y. Xie, H. F. Schaefer, R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2818–2819; c) J. F. van der Maelen, E. Gutiérrez-Puebla, Á. Monge, S. García-Granda, I. Resa, E. Carmona, M. T. Fernández-Díaz, G. J. McIntyre, P. Pattison, H.-P. Weber, *Acta Cryst.* **2007**, *63*, 862–868.
- [38] J. W. Kress, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7757–7763.
- [39] Z.-Z. Xie, W.-H. Fang, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *404*, 212–216.
- [40] a) E. Canadell, O. Eisenstein, *Organometallics* **1984**, *3*, 759–764; b) V. M. Rayon, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4693–4707;
- [41] a) K.-H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *319*, 183–195; b) K.-H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *322*, 71–80; c) K.-H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *325*, 156–168.
- [42] P. O'Brien, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, J. R. Walsh, A. C. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449*, 1–8.
- [43] D. J. Darensbourg, J. R. Wildeson, J. C. Yarbrough, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12487–12496.
- [44] S. Ashraf, A. C. Jones, J. Bacsá, A. Steiner, P. R. Chalker, P. Beahan, S. Hindley, R. Odedra, P. A. Williams, P. N. Heys, *Chem. Vap. Deposit.* **2011**, *17*, 45–53.
- [45] M. B. Hursthouse, M. Motevalli, P. O'Brien, J. R. Walsh, *Organometallics* **1991**, *10*, 3196–3200.
- [46] a) J. Krahmer, R. Beckhaus, W. Saak, D. Haase, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1696–1702; b) A. Lennartson, A. Hedström, M. Håkansson, *Acta Cryst.* **2007**, *63*, m123–m125.
- [47] F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5813–5815; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5668–5670.
- [48] I. B. Gorrell, A. Looney, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4068–4069.
- [49] a) R. Kanjolia, A. C. Jones, S. Ashraf, J. Bacsá, K. Black, P. R. Chalker, P. Beahan, S. Hindley, R. Odedra, P. A. Williams et al., *J. Cryst. Growth* **2011**,

- 315, 292–296; b) T. Kaufmann, G. Fuchs, M. Webert, S. Frieske, M. Gäckle, *Cryst. Res. Technol.* **1989**, *24*, 269–274.
- [50] J. Lewiński, W. Śliwiński, M. Dranka, I. Justyniak, J. Lipkowski, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4944–4947; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4826–4829.
- [51] D. Schuchmann, U. Westphal, S. Schulz, U. Flörke, D. Bläser, R. Boese, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 821–824; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 807–810.
- [52] S. Schulz, D. Schuchmann, I. Krossing, D. Himmel, D. Bläser, R. Boese, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5859–5862; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5748–5751.
- [53] M. Carrasco, R. Peloso, A. Rodríguez, E. Álvarez, C. Maya, E. Carmona, *Chem. Eur. J* **2010**, *16*, 9754–9757.
- [54] M. Carrasco, R. Peloso, I. Resa, A. Rodríguez, L. Sánchez, E. Álvarez, C. Maya, R. Andreu, J. J. Calvente, A. Galindo et al., *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6361–6371.
- [55] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 3006–3007.
- [56] S. Nag, K. Banerjee, D. Datta, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 832–834.
- [57] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116–2142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090.
- [58] P. Jutzi, C. Müller, A. Stammler, H.-G. Stammler, *Organometallics* **2000**, *19*, 1442–1444.
- [59] K. Freitag, H. Banh, C. Ganesamoorthy, C. Gemel, R. W. Seidel, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10540–10544.
- [60] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, H. Wang, X.-J. Yang, Y. Xie, R. B. King, P. R. v. Schleyer, H. F. Schaefer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11944–11945.
- [61] a) X.-J. Yang, J. Yu, Y. Liu, Y. Xie, H. F. Schaefer, Y. Liang, B. Wu, *Chem. Commun.* **2007**, 2363–2365; b) Y.-C. Tsai, D.-Y. Lu, Y.-M. Lin, J.-K. Hwang, J.-S. K. Yu, *Chem. Commun.* **2007**, 4125–4127; c) J. Yu, X.-J. Yang, Y. Liu, Z. Pu, Q.-S. Li, Y. Xie, H. F. Schaefer, B. Wu, *Organometallics* **2008**, *27*, 5800–5805; d) Y. Liu, S. Li, X.-J. Yang, P. Yang, J. Gao, Y. Xia, B. Wu, *Organometallics* **2009**, *28*, 5270–5272; e) I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, S. Y. Ketkov, O. V. Eremenko, A. V. Piskunov, G. K. Fukin,

- Angew. Chem.* **2007**, *119*; 4380–4383. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4302–4305.
- [62] S. Schulz, D. Schuchmann, U. Westphal, M. Bolte, *Organometallics* **2009**, *28*, 1590–1592.
- [63] H. P. Nayek, A. Lühl, S. Schulz, R. Köppe, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J* **2011**, *17*, 1773–1777.
- [64] S. Schulz, S. Gondzik, D. Schuchmann, U. Westphal, L. Dobrzycki, R. Boese, S. Harder, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7757.
- [65] T. Li, S. Schulz, P. W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3759.
- [66] S. Gondzik, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Chem. Eur. J* **2010**, *16*, 13599–13602.
- [67] N. Meyer, K. Löhnwitz, A. Zulys, P. W. Roesky, M. Dochnahl, S. Blechert, *Organometallics* **2006**, *25*, 3730–3734.
- [68] T. Eisenmann, J. Khanderi, S. Schulz, U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem* **2008**, *634*, 507–513.
- [69] L.-M. Tang, Y.-Q. Duan, X.-F. Li, Y.-S. Li, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2023–2030.
- [70] a) C. Cui, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. Hao, F. Cimpoesu, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4444–4446; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4274–4276; b) N. J. Hardman, B. E. Eichler, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2000**, 1991–1992.
- [71] S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. J. Edwards, G. J. McIntyre, *Chem. Eur. J.* **2009**, 938–955.
- [72] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754–1757.
- [73] M. Westerhausen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2215–2217; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2185–2187.
- [74] R. Schäper, *Diplomarbeit*, Universität Duisburg-Essen, Essen, **2010**.
- [75] W.-P. Leung, C.-L. Wan, T. C. W. Mak, *Organometallics* **2010**, *29*, 1622–1628.
- [76] H. Heuclin, T. Cantat, Le Goff, Xavier Frédéric, P. Le Floch, N. Mezailles, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 2540–2546.
- [77] W.-P. Leung, C.-L. Wan, K.-W. Kan, T. C. W. Mak, *Organometallics* **2010**, *29*, 814–820.

- [78] C. J. Carmalt, A. H. Cowley, A. Decken, Y. G. Lawson, N. C. Norman, *Acta Cryst. C* **1996**, C52, 931–933.
- [79] a) M. E. Dry, *Cat. Today* **2002**, 71, 227–241; b) H. Schulz, *App. Cat. A* **1999**, 186, 3–12.
- [80] a) J. Zhang, R. Cai, L. Weng, X. Zhou, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 672, 94–99; b) S. Demir, E. Montalvo, J. W. Ziller, G. Meyer, W. J. Evans, *Organometallics* **2010**, 29, 6608–6611; c) C. Pi, X. Li, L. Zhang, R. Liu, L. Weng, X. Zhou, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 7632–7634; d) Y.-F. Yang, C. Foo, H.-W. Xi, Y. Li, K. H. Lim, C.-W. So, *Organometallics* **2013**, 32, 2267–2270; e) G. B. Deacon, C. M. Forsyth, P. C. Junk, J. Wang, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10022–10030.
- [81] J. Lewiński, W. Marciniak, J. Lipkowski, I. Justyniak, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12698–12699.
- [82] a) R. F. Heck, *Adv. in Chem.* **1965**; b) P. Braunstein, D. Nobel, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1927–1945; c) W. J. Evans, B. L. Davis, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2119–2136.
- [83] J. Lewiński, Z. Ochal, E. Bojarski, E. Tratkiewicz, I. Justyniak, J. Lipkowski, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4791–4794; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4643–4646.
- [84] S. Schulz, T. Eisenmann, S. Schmidt, D. Bläser, U. Westphal, R. Boese, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7226–7228.
- [85] S. Schulz, S. Schmidt, D. Bläser, C. Wölper, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 4157–4160.
- [86] S. Schulz, M. Münch, U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem* **2008**, 634, 2221–2225.
- [87] a) M. Münch, U. Flörke, M. Bolte, S. Schulz, D. Gudat, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1535–1537; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1512–1514; b) S. Schmidt, S. Gondzik, S. Schulz, D. Bläser, R. Boese, *Organometallics* **2009**, 28, 4371–4376.
- [88] S. Schmidt, R. Schäper, S. Schulz, D. Bläser, C. Wölper, *Organometallics* **2011**, 30, 1073–1078.
- [89] a) W. Uhl, A. Vester, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 443, 9–17; b) W. Uhl, U. Schütz, W. Hiller, M. Heckel, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1587–1592.

- [90] K. Takeuchi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12478–12481.
- [91] S. J. Bonyhady, S. P. Green, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3017–3021; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2973–2977.
- [92] S. J. Bonyhady, S. P. Green, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3017–3021; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2973–2977.
- [93] T. Bollermann, K. Freitag, C. Gemel, R. W. Seidel, M. von Hopffgarten, G. Frenking, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 798–802; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 772–776.
- [94] T. Bollermann, K. Freitag, C. Gemel, R. W. Seidel, R. A. Fischer, *Organometallics* **2011**, *30*, 4123–4127.
- [95] V. Queneau, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8109–8110.
- [96] S. Stegmaier, M. Waibel, A. Henze, L.-A. Jantke, A. J. Karttunen, T. F. Fässler, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14450–14460.
- [97] M. Waibel, T. Henneberger, L.-A. Jantke, T. F. Fässler, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8676–8678.
- [98] F. Henke, C. Schenk, A. Schnepf, *Dalton Trans.* **2009**, 9141–9145.
- [99] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Organometallics* **2006**, *25*, 4530–4536.
- [100] B. Zhou, M. S. Denning, C. Jones, J. M. Goicoechea, *Dalton Trans.* **2009**, 1571–1578.
- [101] S. Ponou, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 393–397.
- [102] B. Zhou, M. S. Denning, Chapman, Thomas A D, J. E. McGrady, J. M. Goicoechea, *Chem. Commun.* **2009**, 7221–7223.
- [103] C. B. Benda, R. Schäper, S. Schulz, T. F. Fässler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 5964–5968.
- [104] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5271–5274; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5147–5150.
- [105] a) H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *594*, 113–118; b) H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *593*, 185–192; c) J. Goubeau, W. Anselment, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *310*, 248–260; d) M. Wörle, H. Meyer zu Altenschildesche, R. Nesper, *Journal of Alloys and Compounds* **1998**, *264*, 107–114; e) M. Häberlen, J. Glaser, H.-J. Meyer, *Journal of Solid State Chemistry* **2005**, *178*, 1478–1487; f) N.-G. Vannerberg, G. Claeson, L. Schotte, A. Block-Bolten, J. M. Toguri, H. Flood, *Acta Chem. Scand.* **1962**,

- 16, 2263–2266; g) O. Reckeweg, H.-J. Meyer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3619–3621; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3407–3409.; h) T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1651–1652; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1575–1576.; i) M. Somer, M. Hartweg, K. Peters, T. Popp, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *595*, 217–223; j) H. G. von Schnering, M. Somer, M. Hartweg, K. Peters, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 63–64; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 65 – 67.
- [106] a) M. Y. Chern, F. J. DiSalvo, *Journal of Solid State Chemistry* **1990**, *88*, 528–533; b) B. Eisenmann, J. Klein, M. Somer, *Journal of Alloys and Compounds* **1992**, *178*, 431–439; c) S.-J. Kim, F. Kraus, T. F. Fässler, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1469–1478.
- [107] B. Eisenmann, M. Somer, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 1228–1232.
- [108] C. B. Benda, T. Köchner, R. Schäper, S. Schulz, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9090–9094; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8944–8948.
- [109] B. Saparov, S. Bobev, *Inorg Chem* **2010**, *49*, 5173–5179.
- [110] A. Grirrane, I. Resa, A. Rodriguez, E. Carmona, E. Alvarez, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, A. Galindo, D. del Río, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 693–703.
- [111] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523–14534.
- [112] D. Neculai, H. W. Roesky, A. M. Neculai, J. Magull, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643-644*, 47–52.
- [113] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.
- [114] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie. Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [115] J. B. Lambert, S. Gronert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner, *Spektroskopie. Strukturaufklärung in der Organischen Chemie*, Pearson, München, **2012**.
- [116] a) H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie. Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**; b) M. Otto, *Analytische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [117] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner, Wiesbaden, **2007**.

- [118] a) D. Schwarzenbach, *Kristallographie*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2001**;
b) E. Zolotoyabko, *Basic Concepts of Crystallography*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [119] http://www.chem.uni-potsdam.de/groups/anorganik/RKSA/6_Diffraktometrie.pdf.

7. Publikationsliste

Teile der vorliegenden Arbeit wurden in verschiedenen Fachjournalen publiziert:

1. „*Synthesis and Crystal Structures of t-Butyl-Pyridine Adducts of ZnR_2 ($R = Me, i-Pr, t-Bu, Cp^*$)*“,
S. Schulz, R. Schäper, D. Krech, D. Schuchmann, D. Bläser, R. Boese, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 83.
2. „*Insertion Reactions of Heterocumulenes into Zn-C Bonds: Synthesis and Structural Characterization of Multinuclear Zinc Amidate Complexes*“,
S. Schmidt, R. Schäper, S. Schulz, D. Bläser, C. Wölper, *Organometallics* **2011**, 30, 1073.
3. „*Synthesis and X-ray Crystal Structures of Homoleptic Zinc Complexes Containing Monoanionic β -Ketoiminato and Bis(thiophosphinoyl)-methanediide Ligands*“,
S. Schulz, R. Schäper, D. Bläser, C. Wölper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 2102.
4. „*Synthesis and Crystal Structure of a Salt Containing $\frac{1}{\infty}\{Zn[trans-\mu_2(\eta^3:\eta^3-Ge_9)]\}^{2-}$ Anions – A new Polymer with Ge_9 Zintl Clusters Bridged by Zn Atoms*“,
C. B. Benda, R. Schäper, S. Schulz, T. Fässler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 5964.
5. „ *$[Bi-Zn-Bi]^{4-}$: A linear heteroatomic polyanion iso (valence) electronic to CO_2 and obtained by Bi-Zn bond formation in liquid ammonia*“,
C. B. Benda, T. Köchner, R. Schäper, S. Schulz, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 9090; *Angew. Chem.Int. Ed.* **2014**, 53, 8944.

Des Weiteren wurden die Ergebnisse dieser Dissertation auszugsweise auf Fachkonferenzen in Form von Posterbeiträgen veröffentlicht:

1. „*Synthesis and Reactivity of Zinc(I) Complexes*“, 15. Wöhler-Tagung, Freiburg **2010**.
2. „*Synthesis and Reactivity of Zinc(I) Complexes*“, EuCOMC, Toulouse **2011**.
3. „*Synthesis and Reactivity of Zinc(I) Complexes*“, GDCh Wissenschaftsforum Chemie, Bremen **2011**.
4. „*Synthesis and Crystal Structure of a salt containing $\frac{1}{\infty}[\text{Zn}(\eta^3\text{-Ge}_9)]^{2-}$* “, GDCh Wissenschaftsforum Chemie, Darmstadt **2013**.

8. Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei all den Menschen bedanken, die mich auf vielfältige Art und Weise beim Anfertigen dieser Arbeit unterstützt haben.

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Stephan Schulz für die Möglichkeit, meine Promotion in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu können, sowie für die umfassende Betreuung und unermüdliche Diskussionsbereitschaft während der letzten Jahre. Ganz besonders aber danke ich Ihm für das tatkräftige Beiseiteräumen jedes einzelnen Steins, der am Ende meiner Promotion auf dem Weg zu einer neuen Stelle lag.

Ebenso möchte ich mich bei Prof. Dr. Matthias Epple für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens dieser Dissertation bedanken.

Frau Beate Römer danke ich für die Einführung in die NMR-Messtechnik und die Durchführung von temperaturabhängigen NMR-Messungen.

Herrn Dr. Christoph Wölper und Herrn Dipl.-Ing. Dieter Bläser danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen und der Strukturlösungen.

Frau Veronika Hiltenkamp und Frau Kerstin Brauner danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen.

Bei Herr Dipl.-Ing. Burkhard Hansen möchte ich mich für die tatkräftige Unterstützung bei technischen Fragestellungen und Problemen bedanken.

Herrn M.Sc. Sebastian Gondzik danke ich für die fleißige Unterstützung bei den Eduktsynthesen und die regen Austauschmöglichkeiten über die Leiden junger Zn(I)-Chemiker.

Bei Herrn Dr. Christian Benda möchte ich mich für die nette Aufnahme in die Arbeitsgruppe in München sowie die angenehme und vor allem produktive Zusammenarbeit, auch über mehrere Hundert Kilometer Entfernung hinweg, bedanken.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises, die mich während der vergangenen Jahre begleitet haben, danke ich für ihren jeweils ganz persönlichen Beitrag zu einem

tollen Arbeitsklima, in dem man sich gerne auch mal nach Feierabend für die ein oder andere "fachliche" Diskussion getroffen hat.

Ein ganz besonderer Dank gilt Anna Weber, Stefan Heimann, Marlene Münch und Benjamin Gutschank, die über die Jahre von Kollegen zu Freunden geworden sind und die mir hoffentlich auch nach Beendigung dieser Arbeit noch für eine lange Zeit zur Seite stehen.

Unendlich großer Dank gilt meinen Eltern, meiner Schwester und Lukas, die mich in allen Lebenslagen und bei allen Entscheidungen stets unterstützt haben, niemals müde geworden sind mir zu beteuern, dass am Ende alles gut wird und ,wie (fast) immer, am Ende Recht behalten haben.

Zu guter Letzt danke ich Simon: für das schönste Zuhause, in das ich nach der Arbeit heimkehren kann, für die Ruhe und Geduld, mit der du es in der letzten Zeit mit mir ausgehalten hast und für den Mut, es auch in Zukunft versuchen zu wollen.

9. Kristallographischer Anhang

9.1 $\text{Me}_2\text{Zn}(4\text{-tert-BuPy})_2$, 1

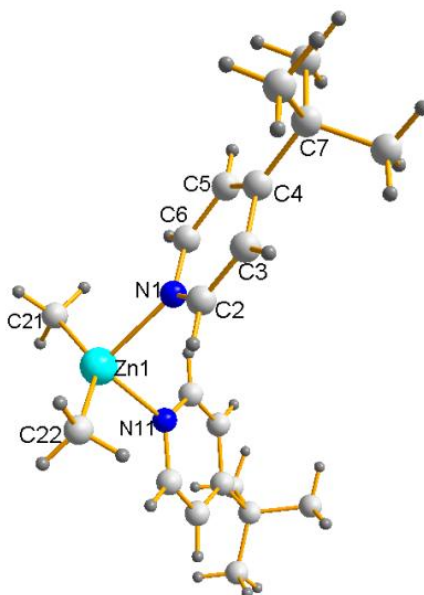


Tabelle 12.1.1: Kristallographische Daten und Daten zur Strukturverfeinerung von 1.

Identification code	dk_33_0m	
Empirical formula	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Zn}$	
Formula weight	365.85 Da	
Density (calculated)	1.191 g cm^{-3}	
F(000)	784	
Temperature	100(2) K	
Crystal size	0.26 x 0.22 x 0.15 mm	
Crystal color	colourless	
Crystal description	block	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	Pc	
Unit cell dimensions	$a = 10.0765(6) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 17.8134(11) \text{ Å}$	$\beta = 92.819(3)^\circ$
	$c = 11.3793(7) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2040.1(2) \text{ Å}^3$	

Z	4
Cell measurement reflections used	9848
Cell measurement theta min/max	2.33° to 26.98°
Diffraction control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009
Diffraction measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system
Diffraction measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	1.14° to 27.08°
Completeness to theta = 30.54°	99.4 %
Index ranges	-12<=h<=11, -22<=k<=22, -14<=l<=14
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	1.206 mm ⁻¹
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.67
R(merge) before/after correction	0.0656 / 0.0582
Computing structure solution	Bruker AXS SMART APEX 2 Vers. 3.0-2009
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Reflections collected	28463
Independent reflections	8195 [$R_{\text{int}} = 0.0287$]
Data / restraints / parameters	7385 / 2 / 415
Goodness-of-fit on F ²	1.038
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (0.0339*P)^2 + 0.4653*P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0300$, $wR_2 = 0.0706$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0352$, $wR_2 = 0.0724$
Absolute structure parameter	0.014(8)
Largest diff. peak and hole	0.682 and -0.339 eÅ ⁻³

Tabelle 12.1.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 1. U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	2643(1)	1649(1)	3325(1)	20(1)
Zn(2)	7393(1)	3397(1)	8642(1)	22(1)
N(1)	763(2)	1118(1)	2670(2)	21(1)
C(2)	788(3)	399(1)	2355(2)	27(1)
H(2)	1563	116	2563	32
C(3)	-253(2)	38(1)	1755(2)	25(1)
H(3)	-178	-477	1556	30
C(4)	-1409(2)	432(1)	1435(2)	19(1)
C(5)	-1433(2)	1179(1)	1778(2)	21(1)
H(5)	-2198	1477	1594	26
C(6)	-346(3)	1494(1)	2376(2)	23(1)
H(6)	-396	2007	2597	28
C(7)	-2539(3)	39(2)	739(2)	22(1)
C(8)	-3665(3)	581(2)	378(3)	34(1)
H(8A)	-3329	981	-119	51
H(8B)	-4019	802	1086	51
H(8C)	-4373	306	-60	51
C(9)	-2013(3)	-308(2)	-373(3)	47(1)
H(9A)	-1697	94	-877	71
H(9B)	-2723	-587	-798	71
H(9C)	-1276	-648	-161	71
C(10)	-3112(3)	-570(2)	1516(3)	40(1)
H(10A)	-3795	-852	1059	60
H(10B)	-3507	-337	2196	60
H(10C)	-2400	-912	1788	60
N(11)	2265(2)	1593(1)	5223(2)	21(1)
C(12)	1281(2)	1969(1)	5688(2)	24(1)
H(12)	643	2205	5167	29
C(13)	1129(3)	2043(1)	6884(2)	24(1)
H(13)	394	2314	7159	29
C(14)	2055(2)	1720(1)	7685(2)	19(1)

C(15)	3081(3)	1324(2)	7189(2)	26(1)
H(15)	3751	1094	7684	31
C(16)	3140(3)	1270(2)	5990(2)	27(1)
H(16)	3840	984	5686	32
C(17)	1918(3)	1792(1)	9004(2)	23(1)
C(18)	1537(5)	2580(2)	9312(3)	86(2)
H(18A)	1515	2624	10169	129
H(18B)	654	2689	8953	129
H(18C)	2183	2937	9019	129
C(19)	3159(4)	1581(3)	9676(3)	80(2)
H(19A)	3003	1590	10520	120
H(19B)	3865	1938	9508	120
H(19C)	3428	1074	9450	120
C(20)	828(4)	1271(3)	9335(3)	77(1)
H(20A)	722	1301	10186	116
H(20B)	1066	757	9124	116
H(20C)	-8	1411	8916	116
C(21)	2333(3)	2731(1)	2952(2)	28(1)
H(21A)	2870	3041	3503	42
H(21B)	1390	2849	3022	42
H(21C)	2585	2833	2146	42
C(22)	3984(3)	834(1)	3117(2)	29(1)
H(22A)	3958	677	2290	44
H(22B)	3773	404	3612	44
H(22C)	4874	1020	3346	44
N(31)	5520(2)	3900(1)	7925(2)	21(1)
C(32)	4508(3)	3476(1)	7522(2)	25(1)
H(32)	4532	2954	7697	30
C(33)	3427(2)	3754(1)	6866(2)	25(1)
H(33)	2732	3424	6609	30
C(34)	3350(2)	4506(1)	6581(2)	19(1)
C(35)	4407(2)	4947(1)	7006(2)	25(1)
H(35)	4410	5471	6850	30
C(36)	5453(2)	4627(1)	7660(2)	23(1)

H(36)	6162	4943	7932	28
C(37)	2205(3)	4850(2)	5831(2)	26(1)
C(38)	1499(3)	5432(2)	6555(3)	39(1)
H(38A)	1017	5182	7173	59
H(38B)	871	5715	6041	59
H(38C)	2159	5776	6916	59
C(39)	2768(3)	5218(3)	4741(3)	66(1)
H(39A)	3447	5588	4984	100
H(39B)	2051	5468	4277	100
H(39C)	3166	4829	4263	100
C(40)	1170(3)	4261(2)	5428(3)	41(1)
H(40A)	1592	3875	4961	62
H(40B)	458	4504	4949	62
H(40C)	798	4030	6120	62
N(41)	6958(2)	3437(1)	10545(2)	25(1)
C(42)	6073(3)	2990(2)	11022(2)	28(1)
H(42)	5463	2730	10506	33
C(43)	5983(3)	2880(2)	12219(2)	27(1)
H(43)	5320	2558	12504	33
C(44)	6872(2)	3242(1)	13009(2)	20(1)
C(45)	7792(3)	3714(2)	12502(2)	26(1)
H(45)	8419	3981	12993	31
C(46)	7801(3)	3797(2)	11296(2)	26(1)
C(47)	8431	4130	10984	31
C(48)	6869(3)	3144(1)	14333(2)	22(1)
H(48A)	5786(3)	2598(2)	14711(2)	38(1)
H(48B)	4912	2797	14457	57
H(48C)	5839	2544	15569	57
C(49)	5915	2108	14344	57
H(49A)	6637(4)	3896(2)	14917(3)	45(1)
H(49B)	7335	4250	14714	67
H(49C)	6652	3832	15773	67
C(50)	5769	4092	14638	67
H(50A)	8209(3)	2836(2)	14781(3)	41(1)

H(50B)	8378	2357	14392	61
H(50C)	8201	2758	15633	61
C(51)	8911	3195	14607	61
H(51A)	7182(3)	2307(2)	8285(2)	36(1)
H(51B)	7435	2211	7478	54
H(51C)	6255	2159	8366	54
C(52)	7756	2015	8835	54
H(52A)	8735(3)	4210(2)	8434(2)	30(1)
H(52B)	9624	4020	8662	44
H(52C)	8531	4641	8928	44

Tabelle 12.1.3: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 1.

Zn(1)-C(21)	1.994(2)	C(21)-Zn(1)-C(22)	140.72(11)
Zn(1)-C(22)	2.005(2)	C(21)-Zn(1)-N(11)	102.65(9)
Zn(1)-N(11)	2.214(2)	C(22)-Zn(1)-N(11)	103.42(9)
Zn(1)-N(1)	2.214(2)	C(21)-Zn(1)-N(1)	102.57(10)
Zn(2)-C(51)	1.993(3)	C(22)-Zn(1)-N(1)	102.79(9)
Zn(2)-C(52)	2.003(3)	N(11)-Zn(1)-N(1)	97.09(7)
Zn(2)-N(31)	2.210(2)	C(51)-Zn(2)-C(52)	138.21(12)
Zn(2)-N(41)	2.231(2)	C(51)-Zn(2)-N(31)	103.85(10)
N(1)-C(6)	1.330(3)	C(52)-Zn(2)-N(31)	103.47(9)
N(1)-C(2)	1.331(3)	C(51)-Zn(2)-N(41)	101.81(10)
C(2)-C(3)	1.382(3)	C(52)-Zn(2)-N(41)	104.95(9)
C(3)-C(4)	1.391(3)	N(31)-Zn(2)-N(41)	98.08(7)
C(4)-C(5)	1.388(3)	C(6)-N(1)-C(2)	116.3(2)
C(4)-C(7)	1.525(3)	C(6)-N(1)-Zn(1)	124.35(16)
C(5)-C(6)	1.380(3)	C(2)-N(1)-Zn(1)	118.29(16)
C(7)-C(9)	1.527(4)	N(1)-C(2)-C(3)	123.8(2)
C(7)-C(8)	1.531(4)	C(2)-C(3)-C(4)	120.0(2)
C(7)-C(10)	1.531(4)	C(5)-C(4)-C(3)	115.8(2)
N(11)-C(12)	1.328(3)	C(5)-C(4)-C(7)	124.2(2)
N(11)-C(16)	1.339(3)	C(3)-C(4)-C(7)	120.0(2)
C(12)-C(13)	1.384(4)	C(6)-C(5)-C(4)	120.2(2)

C(13)-C(14)	1.397(3)	N(1)-C(6)-C(5)	123.8(2)
C(14)-C(15)	1.394(4)	C(4)-C(7)-C(9)	109.6(2)
C(14)-C(17)	1.519(3)	C(4)-C(7)-C(8)	112.1(2)
C(15)-C(16)	1.372(4)	C(9)-C(7)-C(8)	108.4(2)
C(17)-C(19)	1.482(4)	C(4)-C(7)-C(10)	108.55(19)
C(17)-C(20)	1.500(4)	C(9)-C(7)-C(10)	110.4(3)
C(17)-C(18)	1.501(4)	C(8)-C(7)-C(10)	107.9(2)
N(31)-C(36)	1.330(3)	C(12)-N(11)-C(16)	116.0(2)
N(31)-C(32)	1.332(3)	C(12)-N(11)-Zn(1)	122.24(16)
C(32)-C(33)	1.381(4)	C(16)-N(11)-Zn(1)	121.03(17)
C(33)-C(34)	1.380(3)	N(11)-C(12)-C(13)	124.1(2)
C(34)-C(35)	1.390(3)	C(12)-C(13)-C(14)	120.0(2)
C(34)-C(37)	1.529(3)	C(15)-C(14)-C(13)	115.4(2)
C(35)-C(36)	1.384(3)	C(15)-C(14)-C(17)	123.2(2)
C(37)-C(38)	1.522(4)	C(13)-C(14)-C(17)	121.4(2)
C(37)-C(40)	1.532(4)	C(16)-C(15)-C(14)	120.5(2)
C(37)-C(39)	1.537(4)	N(11)-C(16)-C(15)	124.0(2)
N(41)-C(42)	1.331(3)	C(19)-C(17)-C(20)	108.9(3)
N(41)-C(46)	1.339(3)	C(19)-C(17)-C(18)	109.7(3)
C(42)-C(43)	1.384(3)	C(20)-C(17)-C(18)	108.7(3)
C(43)-C(44)	1.396(3)	C(19)-C(17)-C(14)	111.9(2)
C(44)-C(45)	1.397(4)	C(20)-C(17)-C(14)	107.4(2)
C(44)-C(47)	1.517(3)	C(18)-C(17)-C(14)	110.2(2)
C(45)-C(46)	1.381(3)	C(36)-N(31)-C(32)	116.4(2)
C(47)-C(49)	1.519(4)	C(36)-N(31)-Zn(2)	120.73(17)
C(47)-C(50)	1.522(4)	C(32)-N(31)-Zn(2)	121.49(16)
C(47)-C(48)	1.538(4)	N(31)-C(32)-C(33)	123.5(2)
C(34)-C(33)-C(32)	120.6(2)	C(46)-N(41)-Zn(2)	119.06(17)
C(33)-C(34)-C(35)	115.7(2)	N(41)-C(42)-C(43)	124.3(2)
C(33)-C(34)-C(37)	123.5(2)	C(42)-C(43)-C(44)	119.8(2)
C(35)-C(34)-C(37)	120.8(2)	C(43)-C(44)-C(45)	115.5(2)
C(36)-C(35)-C(34)	120.3(2)	C(43)-C(44)-C(47)	123.6(2)
N(31)-C(36)-C(35)	123.5(2)	C(45)-C(44)-C(47)	120.9(2)
C(38)-C(37)-C(34)	109.3(2)	C(46)-C(45)-C(44)	120.8(2)

C(38)-C(37)-C(40)	107.4(2)	N(41)-C(46)-C(45)	123.2(2)
C(34)-C(37)-C(40)	112.2(2)	C(44)-C(47)-C(49)	109.9(2)
C(38)-C(37)-C(39)	110.3(3)	C(44)-C(47)-C(50)	109.2(2)
C(34)-C(37)-C(39)	108.8(2)	C(49)-C(47)-C(50)	108.9(3)
C(40)-C(37)-C(39)	108.9(3)	C(44)-C(47)-C(48)	112.7(2)
C(42)-N(41)-C(46)	116.3(2)	C(49)-C(47)-C(48)	108.0(2)
C(42)-N(41)-Zn(2)	122.96(16)	C(50)-C(47)-C(48)	108.0(2)

Tabelle 12.1.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 1. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat hierbei die Form: $-2\pi^2[h^2a^*U_{11}+...+2hka^*b^*U_{12}]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zn(1)	21(1)	23(1)	16(1)	0(1)	-1(1)	-1(1)
Zn(2)	26(1)	23(1)	17(1)	0(1)	1(1)	2(1)
N(1)	21(1)	25(1)	16(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)
C(2)	23(1)	24(1)	33(1)	6(1)	-7(1)	2(1)
C(3)	26(1)	18(1)	32(1)	1(1)	-4(1)	0(1)
C(4)	22(1)	23(1)	12(1)	4(1)	4(1)	-3(1)
C(5)	16(1)	27(1)	22(1)	0(1)	2(1)	3(1)
C(6)	27(1)	23(1)	20(1)	-6(1)	6(1)	2(1)
C(7)	22(1)	27(1)	17(1)	3(1)	0(1)	-2(1)
C(8)	25(2)	36(2)	40(2)	5(1)	-9(1)	-7(1)
C(9)	31(2)	77(2)	34(2)	-30(2)	0(1)	-8(2)
C(10)	37(2)	38(2)	44(2)	18(1)	-12(1)	-18(1)
N(11)	21(1)	25(1)	17(1)	0(1)	-4(1)	-1(1)
C(12)	18(1)	29(1)	24(1)	3(1)	-6(1)	5(1)
C(13)	21(1)	28(1)	23(1)	1(1)	0(1)	4(1)
C(14)	17(1)	21(1)	19(1)	3(1)	-1(1)	-3(1)
C(15)	23(1)	36(2)	18(1)	4(1)	-3(1)	4(1)
C(16)	26(1)	35(2)	21(1)	-2(1)	0(1)	9(1)
C(17)	26(1)	26(1)	17(1)	0(1)	4(1)	-1(1)
C(18)	167(5)	61(2)	28(2)	-15(2)	-5(2)	56(3)
C(19)	46(2)	177(5)	16(2)	-12(2)	-5(2)	34(3)
C(20)	97(3)	107(3)	31(2)	-9(2)	28(2)	-57(3)
C(21)	34(2)	22(1)	28(1)	1(1)	0(1)	-1(1)

C(22)	27(1)	31(1)	29(1)	-4(1)	-3(1)	5(1)
N(31)	22(1)	27(1)	14(1)	-1(1)	5(1)	1(1)
C(32)	27(1)	21(1)	26(1)	4(1)	5(1)	-3(1)
C(33)	21(1)	28(1)	27(1)	-2(1)	2(1)	-6(1)
C(34)	17(1)	29(1)	12(1)	-2(1)	5(1)	4(1)
C(35)	29(1)	20(1)	26(1)	0(1)	4(1)	4(1)
C(36)	24(1)	22(1)	24(1)	-4(1)	2(1)	-2(1)
C(37)	24(2)	33(2)	19(1)	1(1)	-1(1)	4(1)
C(38)	30(2)	36(2)	50(2)	-9(1)	-7(1)	10(1)
C(39)	39(2)	119(3)	41(2)	47(2)	4(2)	8(2)
C(40)	36(2)	42(2)	44(2)	-12(1)	-11(1)	4(1)
N(41)	28(1)	29(1)	20(1)	1(1)	2(1)	-1(1)
C(42)	31(2)	36(2)	16(1)	-5(1)	0(1)	-9(1)
C(43)	27(1)	31(1)	24(1)	2(1)	2(1)	-7(1)
C(44)	22(1)	22(1)	14(1)	-3(1)	0(1)	4(1)
C(45)	27(2)	30(2)	20(1)	-7(1)	-4(1)	-6(1)
C(46)	28(1)	29(1)	22(1)	-1(1)	2(1)	-8(1)
C(47)	25(1)	25(1)	16(1)	1(1)	0(1)	3(1)
C(48)	41(2)	48(2)	24(1)	6(1)	0(1)	-7(1)
C(49)	70(2)	37(2)	29(2)	1(1)	16(2)	2(2)
C(50)	35(2)	62(2)	26(2)	0(1)	0(1)	10(2)
C(51)	55(2)	26(1)	28(1)	3(1)	1(1)	4(1)
C(52)	27(1)	34(2)	28(1)	4(1)	1(1)	-1(1)

9.2 $\text{Cp}^*_2\text{Zn}(4\text{-tert-BuPy})_2$, 4

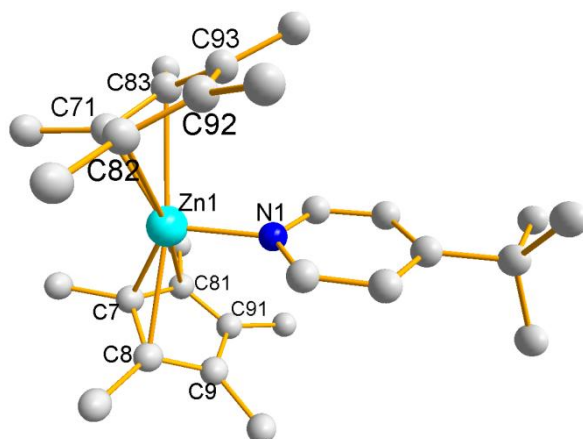


Tabelle 12.2.1: Kristallographische Daten und Daten zur Strukturverfeinerung von 4.

Identification code	dk_03m	
Empirical formula	$\text{C}_{36}\text{H}_{51}\text{NZn}$	
Formula weight	563.15 Da	
Density (calculated)	1.110 g cm^{-3}	
F(000)	608	
Temperature	153(2) K	
Crystal size	0.32 x 0.25 x 0.18 mm	
Crystal color	yellow	
Crystal description	block	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	<i>Imm2</i>	
Unit cell dimensions	$a = 9.4421(3) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.5309(4) \text{ Å}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 13.1884(4) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$1684.95(9) \text{ Å}^3$	
Z	2	
Cell measurement reflections used	8686	
Cell measurement theta min/max	2.63° to 25.12°	
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009	
Diffractometer measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area	

	detector system
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	2.63° to 25.13°
Completeness to theta = 30.54°	99.0 %
Index ranges	-11<=h<=11, -16<=k<=16, -15<=l<=15
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	0.751 mm ⁻¹
Absorption correction	Multi scan
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.64
R(merg) before/after correction	0.0961 / 0.0550
Computing structure solution	Bruker AXS SMART APEX 2 Vers. 3.0-2009
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Reflections collected	10188
Independent reflections	1657 [$R_{\text{int}} = 0.0204$]
Data / restraints / parameters	1648 / 1 / 116
Goodness-of-fit on F ²	0.973
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (0.0399 \cdot P)^2 + 0.5523 \cdot P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0234$, $wR_2 = 0.0601$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0236$, $wR_2 = 0.0603$
Absolute structure parameter	0.044(13)
Largest diff. peak and hole	0.205 and -0.164 eÅ ⁻³

Tabelle 12.2.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 4. U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	5000	5000	-236(1)	37(1)
N(1)	5000	5000	1294(2)	38(1)
C(2)	6206(3)	5000	1817(2)	41(1)
H(2)	7084	5000	1450	50
C(3)	6248(3)	5000	2861(2)	43(1)
H(3)	7143	5000	3208	51
C(4)	5000	5000	3412(3)	39(1)
C(5)	5000	5000	4577(2)	41(1)
C(6)	6619(6)	5000	5037(3)	49(1)
H(6A)	6564	5000	5764	58
H(6B)	7119	4423	4814	58
C(7)	4340(4)	4075(3)	4928(3)	50(1)
H(7A)	3392	4037	4667	60
H(7B)	4881	3524	4684	60
H(7C)	4314	4061	5656	60
C(8)	5000	3630(2)	-942(2)	63(1)
C(9)	6216(2)	3321(1)	-386(2)	59(1)
C(10)	5743(2)	2873(1)	502(2)	51(1)
C(11)	5000	3736(3)	-2093(2)	132(3)
H(11A)	5000	3081	-2409	159
H(11B)	5847	4099	-2305	159
C(12)	7726(4)	3416(3)	-734(3)	120(1)
H(12A)	8352	3474	-144	180
H(12B)	7816	4008	-1157	180
H(12C)	7992	2832	-1130	180
C(13)	6647(4)	2500(2)	1352(2)	90(1)
H(13A)	6400	2849	1979	135
H(13B)	7644	2622	1189	135
H(13C)	6493	1790	1443	135
C(21)	5000	0	-937(5)	67(2)
C(22)	5000	881(2)	-1473(3)	62(1)

H(22)	5000	1498	-1114	74
C(23)	5000	878(2)	-2527(2)	56(1)
H(23)	5000	1495	-2887	67
C(24)	5000	0	-3056(3)	54(1)
H(24)	5000	0	-3784	64
C(25)	5000	0	203(5)	91(3)
H(25A)	5000	-669	446	109
H(25B)	5830	335	446	109

Tabelle 12.2.3: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 4.

Zn(1)-N(1)	2.019(3)	C(9)-C(12)	1.503(4)
Zn(1)-C(8)	2.074(3)	C(10)-C(10)#2	1.404(5)
Zn(1)-C(8)#1	2.074(3)	C(10)-C(13)	1.496(3)
Zn(1)-C(9)#2	2.5527(19)	C(21)-C(22)#4	1.385(4)
Zn(1)-C(9)#3	2.5527(19)	C(21)-C(22)	1.385(4)
Zn(1)-C(9)	2.5527(19)	C(21)-C(25)	1.504(8)
Zn(1)-C(9)#1	2.5527(19)	C(22)-C(23)	1.390(5)
N(1)-C(2)#1	1.331(3)	C(23)-C(24)	1.377(4)
N(1)-C(2)	1.331(3)	C(24)-C(23)#4	1.377(4)
C(2)-C(3)	1.377(4)		
C(3)-C(4)	1.385(3)	N(1)-Zn(1)-C(8)	116.67(8)
C(4)-C(3)#1	1.385(3)	N(1)-Zn(1)-C(8)#1	116.67(8)
C(4)-C(5)	1.536(4)	C(8)-Zn(1)-C(8)#1	126.65(15)
C(5)-C(7)#1	1.473(4)	N(1)-Zn(1)-C(9)#2	94.44(6)
C(5)-C(7)#3	1.473(4)	C(8)-Zn(1)-C(9)#2	33.91(7)
C(5)-C(7)#2	1.473(4)	C(8)#1-Zn(1)-C(9)#2	139.50(8)
C(5)-C(7)	1.473(4)	N(1)-Zn(1)-C(9)#3	94.44(6)
C(5)-C(6)#1	1.644(6)	C(8)-Zn(1)-C(9)#3	139.50(8)
C(5)-C(6)	1.644(6)	C(8)#1-Zn(1)-C(9)#3	33.91(7)
C(6)-C(7)#2	1.552(5)	C(9)#2-Zn(1)-C(9)#3	171.12(12)
C(6)-C(7)#1	1.552(5)	N(1)-Zn(1)-C(9)	94.44(6)
C(7)-C(7)#2	1.246(8)	C(8)-Zn(1)-C(9)	33.91(7)
C(7)-C(6)#1	1.552(5)	C(8)#1-Zn(1)-C(9)	139.50(8)

C(8)-C(9)#2	1.425(3)	C(9)#2-Zn(1)-C(9)	53.45(10)
C(8)-C(9)	1.425(3)	C(9)#3-Zn(1)-C(9)	125.70(10)
C(8)-C(11)	1.525(4)	N(1)-Zn(1)-C(9)#1	94.44(6)
C(9)-C(10)	1.392(3)	C(8)-Zn(1)-C(9)#1	139.50(8)
C(8)#1-Zn(1)-C(9)#1	33.91(7)	C(7)-C(5)-C(6)	106.1(2)
C(9)#2-Zn(1)-C(9)#1	125.70(10)	C(4)-C(5)-C(6)	111.66(19)
C(9)#3-Zn(1)-C(9)#1	53.45(10)	C(6)#1-C(5)-C(6)	136.7(4)
C(9)-Zn(1)-C(9)#1	171.12(12)	C(7)#2-C(6)-C(7)#1	107.6(5)
C(2)#1-N(1)-C(2)	117.7(3)	C(7)#2-C(6)-C(5)	54.8(2)
C(2)#1-N(1)-Zn(1)	121.16(14)	C(7)#1-C(6)-C(5)	54.8(2)
C(2)-N(1)-Zn(1)	121.16(14)	C(7)#2-C(7)-C(5)	64.99(16)
N(1)-C(2)-C(3)	122.8(2)	C(7)#2-C(7)-C(6)#1	125.7(2)
C(2)-C(3)-C(4)	120.0(3)	C(5)-C(7)-C(6)#1	65.8(2)
C(3)#1-C(4)-C(3)	116.7(3)	C(9)#2-C(8)-C(9)	107.3(3)
C(3)#1-C(4)-C(5)	121.67(16)	C(9)#2-C(8)-C(11)	122.69(15)
C(3)-C(4)-C(5)	121.67(16)	C(9)-C(8)-C(11)	122.69(15)
C(7)#1-C(5)-C(7)#3	50.0(3)	C(9)#2-C(8)-Zn(1)	91.77(15)
C(7)#1-C(5)-C(7)#2	116.4(3)	C(9)-C(8)-Zn(1)	91.77(15)
C(7)#3-C(5)-C(7)#2	143.3(4)	C(11)-C(8)-Zn(1)	111.3(2)
C(7)#1-C(5)-C(7)	143.3(4)	C(10)-C(9)-C(8)	107.6(2)
C(7)#3-C(5)-C(7)	116.4(3)	C(10)-C(9)-C(12)	126.7(3)
C(7)#2-C(5)-C(7)	50.0(3)	C(8)-C(9)-C(12)	125.6(3)
C(7)#1-C(5)-C(4)	108.3(2)	C(10)-C(9)-Zn(1)	100.29(13)
C(7)#3-C(5)-C(4)	108.3(2)	C(8)-C(9)-Zn(1)	54.32(13)
C(7)#2-C(5)-C(4)	108.3(2)	C(12)-C(9)-Zn(1)	111.99(17)
C(7)-C(5)-C(4)	108.3(2)	C(9)-C(10)-C(10)#2	108.69(14)
C(7)#1-C(5)-C(6)#1	106.1(2)	C(9)-C(10)-C(13)	126.5(3)
C(7)#3-C(5)-C(6)#1	59.40(17)	C(10)#2-C(10)-C(13)	124.75(18)
C(7)#2-C(5)-C(6)#1	106.1(2)	C(22)#4-C(21)-C(22)	118.7(5)
C(7)-C(5)-C(6)#1	59.40(17)	C(22)#4-C(21)-C(25)	120.7(3)
C(4)-C(5)-C(6)#1	111.66(19)	C(22)-C(21)-C(25)	120.7(3)
C(7)#1-C(5)-C(6)	59.40(17)	C(21)-C(22)-C(23)	120.5(3)
C(7)#3-C(5)-C(6)	106.1(2)	C(24)-C(23)-C(22)	120.6(3)
C(7)#2-C(5)-C(6)	59.40(17)	C(23)#4-C(24)-C(23)	119.1(4)

Tabelle 12.2.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 4. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat hierbei die Form: $-2\pi^2[h^2a^*U_{11}+...+2hka^*b^*U_{12}]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zn(1)	53(1)	36(1)	22(1)	0	0	0
N(1)	55(2)	34(1)	26(1)	0	0	0
C(2)	50(1)	45(1)	29(1)	0	2(1)	0
C(3)	56(2)	43(1)	29(1)	0	-3(1)	0
C(4)	61(2)	27(2)	29(2)	0	0	0
C(5)	56(2)	45(2)	23(3)	0	0	0
C(6)	49(3)	70(3)	27(3)	0	-3(2)	0
C(7)	54(2)	58(2)	39(3)	11(2)	3(2)	-4(2)
C(8)	127(3)	35(2)	28(1)	-1(1)	0	0
C(9)	80(1)	39(1)	59(2)	-7(1)	23(1)	3(1)
C(10)	79(1)	34(1)	40(1)	-5(1)	-8(1)	6(1)
C(11)	323(9)	43(2)	30(2)	-6(1)	0	0
C(12)	108(2)	69(2)	185(4)	-7(2)	75(2)	7(2)
C(13)	138(3)	51(1)	80(2)	-7(1)	-51(2)	21(2)
C(21)	105(5)	48(3)	48(3)	0	0	0
C(22)	86(2)	36(2)	62(2)	-4(1)	0	0
C(23)	62(2)	46(2)	61(2)	10(1)	0	0
C(24)	48(2)	60(2)	53(2)	0	0	0
C(25)	167(8)	51(3)	55(3)	0	0	0

9.3 [OC(Me)C(H)C(Me)N(CH₂)₂NMe₂]₂Zn, 10

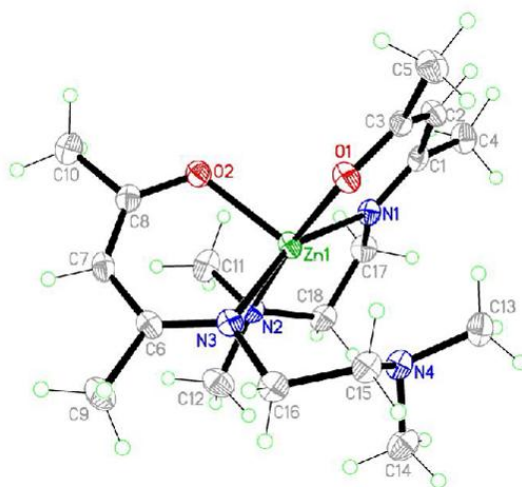


Tabelle 12.3.1: Kristallographische Daten und Daten zur Strukturverfeinerung von 10.

Identification code	rs_242	
Empirical formula	C ₁₈ H ₃₄ N ₄ O ₂ Zn	
Formula weight	403.86 Da	
Density (calculated)	1.295 g cm ⁻³	
F(000)	1728	
Temperature	100(2) K	
Crystal size	0.35 x 0.20 x 0.07 mm	
Crystal color	colourless	
Crystal description	plate	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	<i>Pbca</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 15.3617(7) Å	<i>α</i> = 90°
	<i>b</i> = 14.5856(6) Å	<i>β</i> = 90°
	<i>c</i> = 18.4928(8) Å	<i>γ</i> = 90°
Volume	4143.5(3) Å ³	
<i>Z</i>	8	
Cell measurement reflections used	9981	
Cell measurement theta min/max	2.2° to 30.1°	
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009	

Diffractometer measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	2.20° to 30.54°
Completeness to theta = 30.54°	99.8 %
Index ranges	-21<=h<=21, -20<=k<=20, -26<=l<=26
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	1.203 mm ⁻¹
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.7461 / 0.6764
R(merg) before/after correction	0.0527 / 0.0445
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Reflections collected	124078
Independent reflections	6318 [$R_{\text{int}} = 0.0417$]
Data / restraints / parameters	4704 / 0 / 234
Goodness-of-fit on F ²	1.096
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0266 \cdot P)^2 + 2.2664 \cdot P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ calc $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0266P)^2 + 2.2664P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0282$, $wR_2 = 0.0608$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0535$, $wR_2 = 0.0722$
Largest diff. peak and hole	0.450 and -0.292 eÅ ⁻³
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U _{ij} of the corresponding carbon atom. The methyl groups are idealized with tetrahedral angles in a combined rotating and rigid group refinement with the 1.5 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U _{ij} of the corresponding carbon atom.

Tabelle 12.3.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 10. U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	2235(1)	2853(1)	2933(1)	17(1)
O(1)	2661(1)	3725(1)	3728(1)	21(1)
O(2)	2964(1)	3395(1)	2132(1)	21(1)
N(1)	2933(1)	1799(1)	3374(1)	18(1)
N(2)	1858(1)	1609(1)	2140(1)	21(1)
N(3)	1153(1)	3592(1)	2669(1)	18(1)
N(4)	936(1)	2422(1)	3945(1)	21(1)
C(1)	3531(1)	1892(1)	3872(1)	18(1)
C(2)	3724(1)	2731(1)	4232(1)	21(1)
C(3)	3294(1)	3559(1)	4158(1)	18(1)
C(4)	4066(1)	1071(1)	4108(1)	25(1)
C(5)	3556(1)	4356(1)	4633(1)	26(1)
C(6)	1063(1)	3951(1)	2022(1)	19(1)
C(7)	1734(1)	3966(1)	1492(1)	21(1)
C(8)	2602(1)	3733(1)	1569(1)	20(1)
C(9)	213(1)	4395(1)	1805(1)	28(1)
C(10)	3204(1)	3895(1)	936(1)	28(1)
C(11)	2485(1)	1499(1)	1544(1)	28(1)
C(12)	977(1)	1609(1)	1841(1)	30(1)
C(13)	1366(1)	2208(1)	4630(1)	28(1)
C(14)	177(1)	1829(1)	3859(1)	28(1)
C(15)	678(1)	3388(1)	3926(1)	22(1)
C(16)	420(1)	3691(1)	3174(1)	22(1)
C(17)	2797(1)	882(1)	3061(1)	22(1)
C(18)	1941(1)	853(1)	2662(1)	22(1)

Tabelle 12.3.3: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 10.

Zn(1)-O(2)	2.0171(10)	O(1)-Zn(1)-N(2)	169.13(4)
Zn(1)-N(3)	2.0404(12)	O(2)-Zn(1)-N(4)	166.29(4)
Zn(1)-N(1)	2.0446(12)	N(3)-Zn(1)-N(4)	72.46(4)
Zn(1)-O(1)	2.0519(10)	N(1)-Zn(1)-N(4)	86.46(4)
Zn(1)-N(2)	2.4042(12)	O(1)-Zn(1)-N(4)	83.55(4)
Zn(1)-N(4)	2.8075(12)	N(2)-Zn(1)-N(4)	93.83(4)
O(1)-C(3)	1.2777(17)	C(3)-O(1)-Zn(1)	124.86(9)
O(2)-C(8)	1.2799(17)	C(8)-O(2)-Zn(1)	120.52(10)
N(1)-C(1)	1.3083(19)	C(1)-N(1)-C(17)	118.06(12)
N(1)-C(17)	1.4721(18)	C(1)-N(1)-Zn(1)	124.88(10)
N(2)-C(12)	1.462(2)	C(17)-N(1)-Zn(1)	116.86(9)
N(2)-C(18)	1.4711(19)	C(12)-N(2)-C(18)	109.17(12)
N(2)-C(11)	1.472(2)	C(12)-N(2)-C(11)	108.81(13)
N(3)-C(6)	1.3122(18)	C(18)-N(2)-C(11)	110.68(12)
N(3)-C(16)	1.4700(19)	C(12)-N(2)-Zn(1)	116.96(9)
N(4)-C(14)	1.461(2)	C(18)-N(2)-Zn(1)	98.28(8)
N(4)-C(13)	1.4622(19)	C(11)-N(2)-Zn(1)	112.44(9)
N(4)-C(15)	1.4636(19)	C(6)-N(3)-C(16)	117.36(12)
C(1)-C(2)	1.424(2)	C(6)-N(3)-Zn(1)	120.93(10)
C(1)-C(4)	1.5161(19)	C(16)-N(3)-Zn(1)	121.57(9)
C(2)-C(3)	1.3839(19)	C(14)-N(4)-C(13)	109.16(12)
C(3)-C(5)	1.5124(19)	C(14)-N(4)-C(15)	110.66(12)
C(6)-C(7)	1.424(2)	C(13)-N(4)-C(15)	110.45(12)
C(6)-C(9)	1.513(2)	C(14)-N(4)-Zn(1)	128.83(9)
C(7)-C(8)	1.383(2)	C(13)-N(4)-Zn(1)	107.69(9)
C(8)-C(10)	1.509(2)	C(15)-N(4)-Zn(1)	87.73(8)
C(15)-C(16)	1.512(2)	N(1)-C(1)-C(2)	124.31(13)
C(17)-C(18)	1.508(2)	N(1)-C(1)-C(4)	120.09(13)
		C(2)-C(1)-C(4)	115.60(13)
O(2)-Zn(1)-N(3)	93.99(4)	C(3)-C(2)-C(1)	127.21(13)
O(2)-Zn(1)-N(1)	107.25(4)	O(1)-C(3)-C(2)	126.13(13)
N(3)-Zn(1)-N(1)	156.94(5)	O(1)-C(3)-C(5)	114.77(12)
O(2)-Zn(1)-O(1)	96.10(4)	C(2)-C(3)-C(5)	119.08(13)
N(3)-Zn(1)-O(1)	95.98(4)	N(3)-C(6)-C(7)	123.95(13)
N(1)-Zn(1)-O(1)	90.70(4)	N(3)-C(6)-C(9)	120.26(14)
O(2)-Zn(1)-N(2)	88.93(4)	C(7)-C(6)-C(9)	115.78(13)
N(3)-Zn(1)-N(2)	93.27(4)	C(8)-C(7)-C(6)	128.51(13)

N(1)-Zn(1)-N(2)	78.59(5)	O(2)-C(8)-C(7)	126.67(14)
O(2)-C(8)-C(10)	115.18(13)	N(3)-C(16)-C(15)	110.77(12)
C(7)-C(8)-C(10)	118.14(13)	N(1)-C(17)-C(18)	109.96(12)
N(4)-C(15)-C(16)	111.97(12)	N(2)-C(18)-C(17)	112.10(12)

Tabelle 12.3.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 10. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat hierbei die Form: $-2\pi^2[h^2a^*U_{11}+...+2hka^*b^*U_{12}]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zn(1)	22(1)	12(1)	18(1)	0(1)	-4(1)	2(1)
O(1)	27(1)	15(1)	22(1)	0(1)	-6(1)	2(1)
O(2)	23(1)	17(1)	22(1)	2(1)	-3(1)	-1(1)
N(1)	24(1)	13(1)	19(1)	1(1)	0(1)	0(1)
N(2)	23(1)	17(1)	22(1)	-2(1)	0(1)	-1(1)
N(3)	21(1)	14(1)	19(1)	-2(1)	-1(1)	0(1)
N(4)	25(1)	18(1)	20(1)	0(1)	3(1)	0(1)
C(1)	20(1)	17(1)	18(1)	4(1)	4(1)	3(1)
C(2)	22(1)	21(1)	20(1)	0(1)	-4(1)	1(1)
C(3)	22(1)	17(1)	16(1)	0(1)	1(1)	-3(1)
C(4)	29(1)	22(1)	26(1)	2(1)	0(1)	9(1)
C(5)	33(1)	21(1)	24(1)	-5(1)	-5(1)	-2(1)
C(6)	23(1)	12(1)	22(1)	-2(1)	-6(1)	0(1)
C(7)	28(1)	17(1)	18(1)	2(1)	-4(1)	0(1)
C(8)	27(1)	14(1)	20(1)	-1(1)	-1(1)	-2(1)
C(9)	27(1)	28(1)	31(1)	3(1)	-7(1)	6(1)
C(10)	32(1)	26(1)	25(1)	1(1)	3(1)	2(1)
C(11)	41(1)	19(1)	24(1)	-3(1)	6(1)	0(1)
C(12)	31(1)	25(1)	34(1)	-5(1)	-8(1)	-2(1)
C(13)	32(1)	29(1)	22(1)	4(1)	2(1)	2(1)
C(14)	32(1)	22(1)	29(1)	-3(1)	6(1)	-5(1)
C(15)	26(1)	18(1)	22(1)	-4(1)	3(1)	1(1)
C(16)	23(1)	18(1)	25(1)	-1(1)	1(1)	4(1)
C(17)	29(1)	13(1)	25(1)	-2(1)	0(1)	1(1)
C(18)	29(1)	14(1)	24(1)	-3(1)	3(1)	-3(1)

Tabelle 12.3.5: Wasserstoff-Koordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) für 10.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	4200	2721	4560	25
H(4A)	3689	629	4355	38
H(4B)	4527	1272	4438	38
H(4C)	4328	781	3682	38
H(5A)	3646	4902	4334	39
H(5B)	4097	4206	4888	39
H(5C)	3095	4477	4987	39
H(7)	1564	4163	1023	25
H(9A)	-267	3965	1887	42
H(9B)	235	4560	1291	42
H(9C)	120	4949	2095	42
H(10A)	3679	4301	1085	41
H(10B)	2878	4180	540	41
H(10C)	3444	3308	773	41
H(11A)	2434	880	1342	42
H(11B)	3077	1592	1727	42
H(11C)	2360	1951	1166	42
H(12A)	865	1021	1601	45
H(12B)	921	2107	1489	45
H(12C)	555	1698	2232	45
H(13A)	958	2306	5030	42
H(13B)	1874	2607	4691	42
H(13C)	1554	1566	4627	42
H(14A)	360	1186	3886	42
H(14B)	-94	1945	3388	42
H(14C)	-244	1957	4244	42
H(15A)	1169	3771	4097	26
H(15B)	183	3485	4259	26
H(16A)	-76	3315	3004	27
H(16B)	231	4339	3187	27
H(17A)	2796	417	3451	27
H(17B)	3278	736	2724	27
H(18A)	1891	262	2403	27
H(18B)	1458	889	3015	27

Tabelle 12.3.6: Torsionswinkel [°] für 10.

O(2)-Zn(1)-O(1)-C(3)	-93.36(11)	N(4)-Zn(1)-N(2)-C(11)	-172.41(10)
N(3)-Zn(1)-O(1)-C(3)	171.95(11)	O(2)-Zn(1)-N(3)-C(6)	20.37(11)
N(1)-Zn(1)-O(1)-C(3)	14.06(11)	N(1)-Zn(1)-N(3)-C(6)	-136.97(13)
N(2)-Zn(1)-O(1)-C(3)	23.8(3)	O(1)-Zn(1)-N(3)-C(6)	116.94(10)
N(4)-Zn(1)-O(1)-C(3)	100.42(11)	N(2)-Zn(1)-N(3)-C(6)	-68.78(11)
N(3)-Zn(1)-O(2)-C(8)	-23.63(11)	N(4)-Zn(1)-N(3)-C(6)	-161.77(11)
N(1)-Zn(1)-O(2)-C(8)	147.28(10)	O(2)-Zn(1)-N(3)-C(16)	-163.95(10)
O(1)-Zn(1)-O(2)-C(8)	-120.08(10)	N(1)-Zn(1)-N(3)-C(16)	38.71(18)
N(2)-Zn(1)-O(2)-C(8)	69.58(10)	O(1)-Zn(1)-N(3)-C(16)	-67.38(11)
N(4)-Zn(1)-O(2)-C(8)	-32.3(2)	N(2)-Zn(1)-N(3)-C(16)	106.89(10)
O(2)-Zn(1)-N(1)-C(1)	83.88(12)	N(4)-Zn(1)-N(3)-C(16)	13.90(10)
N(3)-Zn(1)-N(1)-C(1)	-119.85(14)	O(2)-Zn(1)-N(4)-C(14)	85.5(2)
O(1)-Zn(1)-N(1)-C(1)	-12.72(12)	N(3)-Zn(1)-N(4)-C(14)	76.48(12)
N(2)-Zn(1)-N(1)-C(1)	169.15(12)	N(1)-Zn(1)-N(4)-C(14)	-94.05(12)
N(4)-Zn(1)-N(1)-C(1)	-96.22(12)	O(1)-Zn(1)-N(4)-C(14)	174.85(13)
O(2)-Zn(1)-N(1)-C(17)	-90.80(10)	N(2)-Zn(1)-N(4)-C(14)	-15.75(13)
N(3)-Zn(1)-N(1)-C(17)	65.47(17)	O(2)-Zn(1)-N(4)-C(13)	-140.12(16)
O(1)-Zn(1)-N(1)-C(17)	172.59(10)	N(3)-Zn(1)-N(4)-C(13)	-149.18(10)
N(2)-Zn(1)-N(1)-C(17)	-5.54(10)	N(1)-Zn(1)-N(4)-C(13)	40.29(10)
N(4)-Zn(1)-N(1)-C(17)	89.10(10)	O(1)-Zn(1)-N(4)-C(13)	-50.81(9)
O(2)-Zn(1)-N(2)-C(12)	-105.95(11)	N(2)-Zn(1)-N(4)-C(13)	118.59(9)
N(3)-Zn(1)-N(2)-C(12)	-12.01(11)	O(2)-Zn(1)-N(4)-C(15)	-29.4(2)
N(1)-Zn(1)-N(2)-C(12)	146.21(11)	N(3)-Zn(1)-N(4)-C(15)	-38.43(8)
O(1)-Zn(1)-N(2)-C(12)	136.2(2)	N(1)-Zn(1)-N(4)-C(15)	151.04(8)
N(4)-Zn(1)-N(2)-C(12)	60.61(11)	O(1)-Zn(1)-N(4)-C(15)	59.94(8)
O(2)-Zn(1)-N(2)-C(18)	137.54(9)	N(2)-Zn(1)-N(4)-C(15)	-130.66(8)
N(3)-Zn(1)-N(2)-C(18)	-128.52(9)	C(17)-N(1)-C(1)-C(2)	-178.74(13)
N(1)-Zn(1)-N(2)-C(18)	29.70(9)	Zn(1)-N(1)-C(1)-C(2)	6.6(2)
O(1)-Zn(1)-N(2)-C(18)	19.7(3)	C(17)-N(1)-C(1)-C(4)	0.4(2)
N(4)-Zn(1)-N(2)-C(18)	-55.90(9)	Zn(1)-N(1)-C(1)-C(4)	-174.18(10)

O(2)-Zn(1)-N(2)-C(11)	21.03(10)	N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	4.2(2)
N(3)-Zn(1)-N(2)-C(11)	114.97(10)	C(4)-C(1)-C(2)-C(3)	-175.05(14)
N(1)-Zn(1)-N(2)-C(11)	-86.80(10)	Zn(1)-O(1)-C(3)-C(2)	-9.3(2)
O(1)-Zn(1)-N(2)-C(11)	-96.8(2)	Zn(1)-O(1)-C(3)-C(5)	172.58(10)
C(1)-C(2)-C(3)-O(1)	-2.7(3)	C(14)-N(4)-C(15)-C(16)	-71.94(16)
C(1)-C(2)-C(3)-C(5)	175.38(14)	C(13)-N(4)-C(15)-C(16)	167.07(13)
C(16)-N(3)-C(6)-C(7)	175.59(13)	Zn(1)-N(4)-C(15)-C(16)	59.03(11)
Zn(1)-N(3)-C(6)-C(7)	-8.56(18)	C(6)-N(3)-C(16)-C(15)	-170.44(12)
C(16)-N(3)-C(6)-C(9)	-3.44(19)	Zn(1)-N(3)-C(16)-C(15)	13.73(16)
Zn(1)-N(3)-C(6)-C(9)	172.41(10)	N(4)-C(15)-C(16)-N(3)	-61.19(16)
N(3)-C(6)-C(7)-C(8)	-8.9(2)	C(1)-N(1)-C(17)-C(18)	164.52(13)
C(9)-C(6)-C(7)-C(8)	170.18(14)	Zn(1)-N(1)-C(17)-C(18)	-20.42(15)
Zn(1)-O(2)-C(8)-C(7)	15.47(19)	C(12)-N(2)-C(18)-C(17)	-172.86(12)
Zn(1)-O(2)-C(8)-C(10)	-165.18(10)	C(11)-N(2)-C(18)-C(17)	67.39(15)
C(6)-C(7)-C(8)-O(2)	5.0(2)	Zn(1)-N(2)-C(18)-C(17)	-50.47(12)
C(6)-C(7)-C(8)-C(10)	-174.34(14)	N(1)-C(17)-C(18)-N(2)	51.81(16)

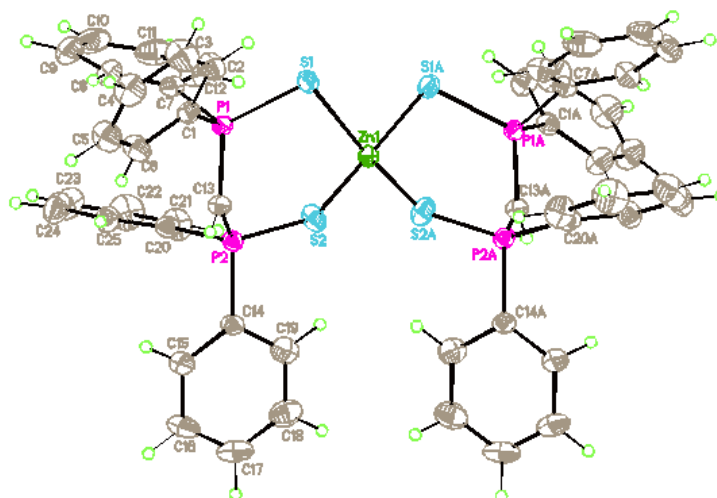
9.4 $[\text{HC}(\text{Ph}_2\text{PS})_2]_2\text{Zn}$, 12

Tabelle 12.4.1: Kristallographische Daten und Daten zur Strukturverfeinerung von 12.

Identification code	rs_218m	
Empirical formula	$\text{C}_{50} \text{H}_{42} \text{P}_4 \text{S}_4 \text{Zn}$	
Formula weight	960.33 Da	
Density (calculated)	1.401 g cm^{-3}	
F(000)	1984	
Temperature	193(1) K	
Crystal size	0.26 x 0.22 x 0.15 mm	
Crystal color	colourless	
Crystal description	block	
Wavelength	0.71073 \AA	
Crystal system	monoclinic	
Space group	$C 2/c$	
Unit cell dimensions	$a = 25.3608(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.3419(4) \text{ \AA}$	$\beta = 122.0770(10)^\circ$
	$c = 18.6769(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$4552.1(3) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Cell measurement reflections used	6341	
Cell measurement theta min/max	2.66° to 30.51°	
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009	

Diffraction measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system
Diffraction measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	1.90° to 30.53°
Completeness to theta = 30.53°	99.6 %
Index ranges	-36<=h<=34, -16<=k<=13, -26<=l<=21
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	0.899 mm ⁻¹
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.68
R(merg) before/after correction	0.0367 / 0.0320
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Reflections collected	17475
Independent reflections	6945 [R(int) = 0.0239]
Data / restraints / parameters	5499 / 0 / 267
Goodness-of-fit on F ²	1.043
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (0.0411 * P)^2 + 2.8681 * P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0338, wR2 = 0.0792
R indices (all data)	R1 = 0.0505, wR2 = 0.0867
Largest diff. peak and hole	0.543 and -0.511 eÅ ⁻³
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent Uij of the corresponding carbon atom.

Tabelle 12.4.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 12. U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	10000	6566(1)	2500	21(1)
S(1)	9173(1)	5216(1)	1848(1)	28(1)
S(2)	10081(1)	7665(1)	3620(1)	29(1)
P(1)	8533(1)	6040(1)	2012(1)	19(1)
P(2)	9180(1)	8126(1)	3176(1)	20(1)
C(1)	7779(1)	5857(1)	1052(1)	22(1)
C(2)	7680(1)	5030(2)	444(1)	34(1)
C(3)	7089(1)	4872(2)	-264(1)	44(1)
C(4)	6597(1)	5529(2)	-366(1)	40(1)
C(5)	6689(1)	6364(2)	225(1)	38(1)
C(6)	7283(1)	6538(2)	931(1)	32(1)
C(7)	8510(1)	5263(1)	2846(1)	24(1)
C(8)	7948(1)	5028(2)	2784(1)	33(1)
C(9)	7946(1)	4564(2)	3470(2)	45(1)
C(10)	8496(1)	4343(2)	4216(1)	46(1)
C(11)	9053(1)	4547(2)	4277(1)	43(1)
C(12)	9065(1)	4996(2)	3593(1)	32(1)
C(13)	8614(1)	7521(1)	2233(1)	20(1)
C(14)	9098(1)	9706(1)	3005(1)	23(1)
C(15)	8818(1)	10415(2)	3315(2)	43(1)
C(16)	8738(1)	11614(2)	3121(2)	57(1)
C(17)	8935(1)	12095(2)	2626(2)	46(1)
C(18)	9220(1)	11398(2)	2332(1)	40(1)
C(19)	9303(1)	10205(2)	2522(1)	33(1)
C(20)	9036(1)	7826(1)	4009(1)	25(1)
C(21)	9518(1)	7725(2)	4847(1)	39(1)
C(22)	9388(1)	7473(2)	5466(1)	51(1)
C(23)	8788(1)	7339(2)	5256(2)	51(1)
C(24)	8304(1)	7458(2)	4431(2)	45(1)
C(25)	8424(1)	7701(2)	3803(1)	32(1)

Tabelle 12.4.3: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 12.

Zn(1)-S(1)	2.3485(4)	S(1)-Zn(1)-S(1)#1	98.62(2)
Zn(1)-S(1)#1	2.3485(4)	S(1)-Zn(1)-S(2)	116.089(15)
Zn(1)-S(2)	2.3485(5)	S(1)#1-Zn(1)-S(2)	104.643(16)
Zn(1)-S(2)#1	2.3486(5)	S(1)-Zn(1)-S(2)#1	104.643(16)
S(1)-P(1)	2.0319(6)	S(1)#1-Zn(1)-S(2)#1	116.086(15)
S(2)-P(2)	2.0422(6)	S(2)-Zn(1)-S(2)#1	115.84(3)
P(1)-C(13)	1.7169(16)	P(1)-S(1)-Zn(1)	100.79(2)
P(1)-C(1)	1.8085(16)	P(2)-S(2)-Zn(1)	102.93(2)
P(1)-C(7)	1.8170(17)	C(13)-P(1)-C(1)	106.19(7)
P(2)-C(13)	1.7166(16)	C(13)-P(1)-C(7)	108.84(8)
P(2)-C(20)	1.8097(17)	C(1)-P(1)-C(7)	107.20(8)
P(2)-C(14)	1.8124(17)	C(13)-P(1)-S(1)	118.89(6)
C(1)-C(6)	1.388(2)	C(1)-P(1)-S(1)	107.87(6)
C(1)-C(2)	1.391(2)	C(7)-P(1)-S(1)	107.33(6)
C(2)-C(3)	1.387(3)	C(13)-P(2)-C(20)	111.47(8)
C(3)-C(4)	1.377(3)	C(13)-P(2)-C(14)	105.01(8)
C(4)-C(5)	1.376(3)	C(20)-P(2)-C(14)	106.21(8)
C(5)-C(6)	1.391(3)	C(13)-P(2)-S(2)	117.46(6)
C(7)-C(12)	1.391(2)	C(20)-P(2)-S(2)	107.23(6)
C(7)-C(8)	1.392(2)	C(14)-P(2)-S(2)	108.91(5)
C(8)-C(9)	1.388(3)	C(6)-C(1)-C(2)	119.19(15)
C(9)-C(10)	1.373(3)	C(6)-C(1)-P(1)	119.20(13)
C(10)-C(11)	1.377(3)	C(2)-C(1)-P(1)	121.58(13)
C(11)-C(12)	1.390(3)	C(3)-C(2)-C(1)	119.99(18)
C(14)-C(19)	1.380(2)	C(4)-C(3)-C(2)	120.24(19)
C(14)-C(15)	1.385(2)	C(5)-C(4)-C(3)	120.40(18)
C(15)-C(16)	1.395(3)	C(4)-C(5)-C(6)	119.71(18)
C(16)-C(17)	1.375(3)	C(1)-C(6)-C(5)	120.42(17)
C(17)-C(18)	1.367(3)	C(12)-C(7)-C(8)	119.14(17)
C(18)-C(19)	1.386(3)	C(12)-C(7)-P(1)	119.33(13)
C(20)-C(21)	1.388(3)	C(8)-C(7)-P(1)	121.25(14)
C(20)-C(25)	1.393(2)	C(9)-C(8)-C(7)	120.10(19)
C(21)-C(22)	1.389(3)	C(10)-C(9)-C(8)	120.5(2)
C(22)-C(23)	1.365(4)	C(9)-C(10)-C(11)	119.86(19)

C(23)-C(24)	1.375(3)	C(10)-C(11)-C(12)	120.5(2)
C(24)-C(25)	1.387(3)	C(11)-C(12)-C(7)	119.92(19)
		P(2)-C(13)-P(1)	124.45(9)
C(19)-C(14)-C(15)	119.24(17)	C(21)-C(20)-C(25)	119.19(17)
C(19)-C(14)-P(2)	118.16(13)	C(21)-C(20)-P(2)	121.76(14)
C(15)-C(14)-P(2)	122.56(14)	C(25)-C(20)-P(2)	119.05(14)
C(14)-C(15)-C(16)	119.7(2)	C(20)-C(21)-C(22)	119.9(2)
C(17)-C(16)-C(15)	120.4(2)	C(23)-C(22)-C(21)	120.4(2)
C(18)-C(17)-C(16)	119.90(19)	C(22)-C(23)-C(24)	120.3(2)
C(17)-C(18)-C(19)	120.2(2)	C(23)-C(24)-C(25)	120.2(2)
C(14)-C(19)-C(18)	120.58(18)	C(24)-C(25)-C(20)	119.94(19)

Symmetrietransformation, die zur Erzeugung äquivalenter Atome verwendet wurde:

#1 -x+2,y,-z+1/2

Tabelle 12.4.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 12. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat hierbei die Form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11}+\dots+2hka^*b^*U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn(1)	17(1)	21(1)	27(1)	0	12(1)	0
S(1)	22(1)	23(1)	42(1)	-11(1)	19(1)	-4(1)
S(2)	18(1)	35(1)	27(1)	-9(1)	8(1)	1(1)
P(1)	16(1)	17(1)	21(1)	-2(1)	9(1)	-2(1)
P(2)	18(1)	19(1)	21(1)	-3(1)	10(1)	-1(1)
C(1)	20(1)	22(1)	21(1)	-2(1)	9(1)	-4(1)
C(2)	28(1)	37(1)	33(1)	-13(1)	13(1)	-2(1)
C(3)	36(1)	50(1)	34(1)	-20(1)	10(1)	-7(1)
C(4)	26(1)	49(1)	28(1)	-6(1)	3(1)	-5(1)
C(5)	24(1)	43(1)	36(1)	-4(1)	7(1)	4(1)
C(6)	24(1)	33(1)	30(1)	-7(1)	8(1)	2(1)
C(7)	28(1)	18(1)	25(1)	-2(1)	14(1)	-3(1)
C(8)	33(1)	31(1)	38(1)	1(1)	21(1)	-5(1)
C(9)	59(1)	36(1)	56(1)	2(1)	42(1)	-8(1)
C(10)	81(2)	28(1)	41(1)	2(1)	40(1)	-6(1)
C(11)	58(1)	29(1)	27(1)	3(1)	14(1)	-2(1)
C(12)	33(1)	26(1)	30(1)	1(1)	11(1)	-2(1)
C(13)	18(1)	18(1)	20(1)	-1(1)	7(1)	0(1)
C(14)	21(1)	19(1)	27(1)	-6(1)	10(1)	-3(1)
C(15)	57(1)	24(1)	70(2)	-3(1)	50(1)	0(1)

C(16)	81(2)	23(1)	92(2)	-5(1)	64(2)	5(1)
C(17)	59(1)	20(1)	55(1)	1(1)	27(1)	-2(1)
C(18)	50(1)	33(1)	35(1)	7(1)	21(1)	-2(1)
C(19)	40(1)	32(1)	28(1)	2(1)	19(1)	3(1)
C(20)	32(1)	21(1)	24(1)	-2(1)	16(1)	-1(1)
C(21)	39(1)	48(1)	25(1)	-5(1)	14(1)	-1(1)
C(22)	66(2)	60(2)	25(1)	-3(1)	23(1)	-3(1)
C(23)	78(2)	52(1)	40(1)	-11(1)	42(1)	-20(1)
C(24)	55(1)	47(1)	51(1)	-14(1)	40(1)	-18(1)
C(25)	35(1)	32(1)	33(1)	-5(1)	22(1)	-5(1)

Tabelle 12.4.5: Wasserstoff-Koordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) für 12.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	8019	4574	512	41
H(3)	7022	4306	-680	53
H(4)	6191	5406	-848	48
H(5)	6349	6820	150	46
H(6)	7350	7126	1334	39
H(8)	7565	5188	2271	39
H(9)	7561	4398	3422	54
H(10)	8490	4048	4689	55
H(11)	9433	4379	4791	51
H(12)	9451	5121	3636	39
H(13)	8325	8042	1803	24
H(15)	8684	10088	3661	51
H(16)	8546	12102	3333	68
H(17)	8870	12910	2485	55
H(18)	9363	11734	1999	48
H(19)	9502	9728	2315	39
H(21)	9938	7828	4999	46
H(22)	9720	7396	6039	61
H(23)	8703	7158	5683	62
H(24)	7886	7376	4290	54
H(25)	8089	7779	3232	38

Tabelle 12.4.6: Torsionswinkel [°] für 12.

S(1)#1-Zn(1)-S(1)-P(1)	141.39(3)
S(2)-Zn(1)-S(1)-P(1)	30.36(3)
S(2)#1-Zn(1)-S(1)-P(1)	-98.66(2)
S(1)-Zn(1)-S(2)-P(2)	-42.90(3)
S(1)#1-Zn(1)-S(2)-P(2)	-150.37(2)
S(2)#1-Zn(1)-S(2)-P(2)	80.46(2)
Zn(1)-S(1)-P(1)-C(13)	18.97(7)
Zn(1)-S(1)-P(1)-C(1)	139.80(6)
Zn(1)-S(1)-P(1)-C(7)	-104.99(6)
Zn(1)-S(2)-P(2)-C(13)	6.88(7)
Zn(1)-S(2)-P(2)-C(20)	133.24(6)
Zn(1)-S(2)-P(2)-C(14)	-112.23(6)

Symmetrietransformation, die zur Erzeugung äquivalenter Atome verwendet wurde:

#1 -x+2,y,-z+1/2

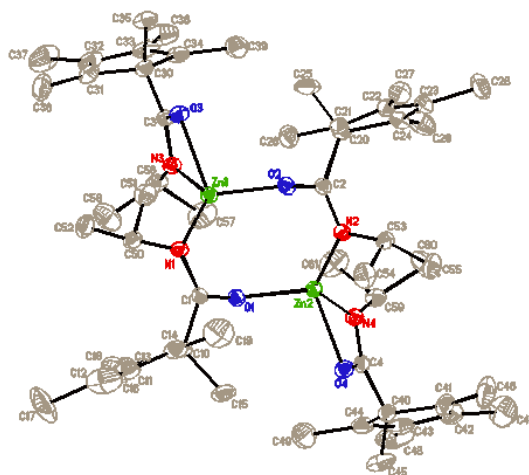
9.5 [Zn{OC(Cp*)NⁱPr}₂]₂, 14

Tabelle 12.5.1: Kristallographische Daten und Daten zur Strukturverfeinerung von 14.

Identification code	rs_234b	
Empirical formula	C ₅₆ H ₈₈ N ₄ O ₄ Zn ₂ * 0.5 C ₁₂ H ₁₈	
Formula weight	1093.18 Da	
Density (calculated)	1.145 g cm ⁻³	
F(000)	1178	
Temperature	193(1) K	
Crystal size	0.28 x 0.24 x 0.17 mm	
Crystal color	colourless	
Crystal description	block	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 13.2153(7) Å	<i>α</i> = 79.754(3)°
	<i>b</i> = 13.5886(8) Å	<i>β</i> = 86.258(3)°
	<i>c</i> = 18.7837(11) Å	<i>γ</i> = 72.867(3)°
Volume	3171.7(3) Å ³	
Z	2	
Cell measurement reflections used	9975	
Cell measurement theta min/max	2.49° to 27.44°	
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009	
Diffractometer measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system	

Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	1.59° to 27.47°
Completeness to theta = 27.47°	98.0 %
Index ranges	-16<=h<=17, -14<=k<=17, -24<=l<=22
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	0.801 mm ⁻¹
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.69
R(merg) before/after correction	0.0301 / 0.0268
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Reflections collected	29180
Independent reflections	14253 [R(int) = 0.0175]
Data / restraints / parameters	11329 / 0 / 631
Goodness-of-fit on F ²	1.016
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (0.0544 \cdot P)^2 + 1.6371 \cdot P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0375, wR2 = 0.0978
R indices (all data)	R1 = 0.0522, wR2 = 0.1068
Largest diff. peak and hole	0.632 and -0.498 eÅ ⁻³
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent Uij of the corresponding carbon atom. The methyl groups are idealized with tetrahedral angles in a combined rotating and rigid group refinement with the 1.5 fold isotropic displacement parameters of the equivalent Uij of the corresponding carbon atom.
Disorder	Diisopropylbenzene carbon atoms C(71) to C(82) refined isoropic and disordered over two sites with SOF 0.5 together with the riding hydrogen atoms
Restraints/Constraints	Ring carbon atoms of Diisopropylbenzene fitted to a regular hexagon, distance 1.39 Å

Tabelle 12.5.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 14. U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	5971(1)	5430(1)	7680(1)	28(1)
Zn(2)	7179(1)	7464(1)	7326(1)	27(1)
N(1)	7430(1)	4672(1)	7975(1)	30(1)
N(2)	6375(1)	7741(1)	8224(1)	29(1)
N(3)	5154(1)	5010(1)	7001(1)	31(1)
N(4)	7036(1)	8547(1)	6443(1)	31(1)
O(1)	7688(1)	6005(1)	7198(1)	29(1)
O(2)	5426(1)	6909(1)	7760(1)	32(1)
O(3)	4722(1)	4774(1)	8153(1)	35(1)
O(4)	8523(1)	8049(1)	7040(1)	34(1)
C(1)	8082(1)	5137(1)	7628(1)	28(1)
C(2)	5537(2)	7421(2)	8256(1)	30(1)
C(3)	4500(2)	4745(2)	7504(1)	30(1)
C(4)	7999(2)	8609(1)	6488(1)	30(1)
C(10)	9300(2)	4723(2)	7649(1)	37(1)
C(11)	9712(2)	3801(2)	7257(2)	51(1)
C(12)	10405(2)	3043(2)	7679(2)	66(1)
C(13)	10453(2)	3349(2)	8378(2)	61(1)
C(14)	9781(2)	4302(2)	8390(1)	48(1)
C(15)	9790(2)	5594(2)	7285(2)	63(1)
C(16)	9395(3)	3858(3)	6495(2)	85(1)
C(17)	11083(4)	2021(3)	7473(3)	138(2)
C(18)	11146(3)	2655(3)	8989(2)	103(2)
C(19)	9552(3)	4930(3)	8979(2)	86(1)
C(20)	4632(2)	7640(2)	8820(1)	36(1)
C(21)	4981(2)	7300(2)	9600(1)	37(1)
C(22)	4568(2)	8098(2)	9962(1)	36(1)
C(23)	4010(2)	9030(2)	9457(1)	39(1)

C(24)	4071(2)	8796(2)	8786(1)	40(1)
C(25)	3801(2)	7086(2)	8704(2)	62(1)
C(26)	5623(2)	6209(2)	9874(1)	57(1)
C(27)	4658(2)	8084(2)	10756(1)	52(1)
C(28)	3474(2)	10060(2)	9688(2)	61(1)
C(29)	3614(2)	9481(2)	8100(2)	64(1)
C(30)	3491(2)	4462(2)	7381(1)	36(1)
C(31)	3685(2)	3521(2)	7009(1)	46(1)
C(32)	3065(2)	3790(2)	6424(1)	53(1)
C(33)	2490(2)	4906(2)	6336(1)	50(1)
C(34)	2741(2)	5321(2)	6872(1)	40(1)
C(35)	2912(2)	4268(2)	8105(1)	47(1)
C(36)	4393(3)	2473(2)	7329(2)	67(1)
C(37)	2954(3)	3092(3)	5916(2)	87(1)
C(38)	1743(2)	5460(3)	5723(2)	74(1)
C(39)	2365(2)	6409(2)	7022(2)	56(1)
C(40)	8564(2)	9246(2)	5928(1)	35(1)
C(41)	8048(2)	10408(2)	5849(1)	50(1)
C(42)	7799(2)	10792(2)	5161(2)	57(1)
C(43)	8074(2)	9946(2)	4736(1)	52(1)
C(44)	8501(2)	9047(2)	5167(1)	44(1)
C(45)	9734(2)	8986(2)	6129(2)	61(1)
C(46)	7941(3)	10978(2)	6479(2)	87(1)
C(47)	7287(3)	11911(3)	4836(2)	102(1)
C(48)	7859(3)	10119(3)	3937(2)	86(1)
C(49)	8910(3)	7971(3)	4992(2)	76(1)
C(50)	7730(2)	3613(2)	8406(1)	38(1)
C(51)	7145(2)	3644(2)	9132(1)	49(1)
C(52)	7443(2)	2872(2)	7983(2)	54(1)
C(53)	6606(2)	8380(2)	8714(1)	34(1)
C(54)	7652(2)	7798(2)	9075(2)	57(1)

C(55)	6648(2)	9420(2)	8283(1)	53(1)
C(56)	5147(2)	4985(2)	6227(1)	40(1)
C(57)	5333(3)	5980(3)	5823(2)	70(1)
C(58)	6003(3)	4057(3)	6038(2)	75(1)
C(59)	6218(2)	9178(2)	5929(1)	36(1)
C(60)	5473(2)	10059(3)	6267(2)	79(1)
C(61)	5606(3)	8489(3)	5734(2)	73(1)
C(71)	9749(4)	558(4)	10612(3)	69(2)
C(72)	9432(4)	341(5)	9981(3)	96(2)
C(73)	10113(5)	-414(5)	9625(3)	91(2)
C(74)	11113(4)	-952(4)	9900(3)	102(3)
C(75)	11430(3)	-736(4)	10532(3)	114(3)
C(76)	10748(4)	19(4)	10888(2)	97(2)
C(77)	9048(6)	1381(6)	10941(4)	81(2)
C(78)	9209(7)	2492(7)	10723(5)	103(3)
C(79)	9248(9)	1192(9)	11818(6)	135(4)
C(80)	9769(11)	-679(10)	8921(7)	144(4)
C(81)	10345(9)	-1778(9)	8781(7)	138(4)
C(82)	9890(10)	92(10)	8325(7)	161(5)

Tabelle 12.5.3: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für 14.

Zn(1)-O(2)	1.9552(14)	C(20)-C(24)	1.519(3)
Zn(1)-N(1)	1.9622(16)	C(20)-C(25)	1.549(3)
Zn(1)-N(3)	1.9798(16)	C(21)-C(22)	1.343(3)
Zn(1)-O(3)	2.1685(14)	C(21)-C(26)	1.492(3)
Zn(1)-C(3)	2.4515(19)	C(22)-C(23)	1.470(3)
Zn(2)-O(1)	1.9506(13)	C(22)-C(27)	1.499(3)
Zn(2)-N(2)	1.9670(15)	C(23)-C(24)	1.345(3)
Zn(2)-N(4)	1.9898(16)	C(23)-C(28)	1.498(3)
Zn(2)-O(4)	2.1514(14)	C(24)-C(29)	1.495(3)
Zn(2)-C(4)	2.4436(19)	C(30)-C(31)	1.514(3)
N(1)-C(1)	1.293(2)	C(30)-C(34)	1.519(3)
N(1)-C(50)	1.475(3)	C(30)-C(35)	1.537(3)
N(2)-C(2)	1.298(2)	C(31)-C(32)	1.345(4)
N(2)-C(53)	1.475(2)	C(31)-C(36)	1.499(4)
N(3)-C(3)	1.312(3)	C(32)-C(33)	1.467(4)
N(3)-C(56)	1.461(3)	C(32)-C(37)	1.502(4)
N(4)-C(4)	1.309(3)	C(33)-C(34)	1.340(3)
N(4)-C(59)	1.460(3)	C(33)-C(38)	1.507(4)
O(1)-C(1)	1.292(2)	C(34)-C(39)	1.486(3)
O(2)-C(2)	1.296(2)	C(40)-C(41)	1.509(3)
O(3)-C(3)	1.282(2)	C(40)-C(44)	1.512(3)
O(4)-C(4)	1.280(2)	C(40)-C(45)	1.538(3)
C(1)-C(10)	1.541(3)	C(41)-C(42)	1.330(4)
C(2)-C(20)	1.542(3)	C(41)-C(46)	1.504(4)
C(3)-C(30)	1.534(3)	C(42)-C(43)	1.460(4)
C(4)-C(40)	1.539(3)	C(42)-C(47)	1.503(4)
C(10)-C(11)	1.511(3)	C(43)-C(44)	1.329(4)
C(10)-C(14)	1.512(3)	C(43)-C(48)	1.510(4)
C(10)-C(15)	1.546(3)	C(44)-C(49)	1.490(4)
C(11)-C(12)	1.333(4)	C(50)-C(51)	1.523(3)
C(11)-C(16)	1.499(4)	C(50)-C(52)	1.529(3)
C(12)-C(13)	1.455(5)	C(53)-C(54)	1.511(3)
C(12)-C(17)	1.514(4)	C(53)-C(55)	1.512(3)
C(13)-C(14)	1.340(4)	C(56)-C(58)	1.504(4)
C(13)-C(18)	1.514(4)	C(56)-C(57)	1.507(4)
C(14)-C(19)	1.478(4)	C(59)-C(61)	1.506(4)
C(20)-C(21)	1.514(3)	C(59)-C(60)	1.518(4)

O(2)-Zn(1)-N(1)	118.84(6)	N(1)-C(1)-C(10)	125.87(17)
O(2)-Zn(1)-N(3)	112.86(6)	O(2)-C(2)-N(2)	117.80(17)
N(1)-Zn(1)-N(3)	124.84(7)	O(2)-C(2)-C(20)	116.86(17)
O(2)-Zn(1)-O(3)	103.93(6)	N(2)-C(2)-C(20)	125.29(17)
N(1)-Zn(1)-O(3)	117.64(6)	O(3)-C(3)-N(3)	115.40(17)
N(3)-Zn(1)-O(3)	63.64(6)	O(3)-C(3)-C(30)	118.23(17)
O(2)-Zn(1)-C(3)	109.79(6)	N(3)-C(3)-C(30)	126.30(18)
N(1)-Zn(1)-C(3)	129.37(7)	O(3)-C(3)-Zn(1)	62.00(10)
N(3)-Zn(1)-C(3)	32.27(7)	N(3)-C(3)-Zn(1)	53.66(10)
O(3)-Zn(1)-C(3)	31.47(6)	C(30)-C(3)-Zn(1)	172.69(14)
O(1)-Zn(2)-N(2)	116.16(6)	O(4)-C(4)-N(4)	115.85(17)
O(1)-Zn(2)-N(4)	117.49(6)	O(4)-C(4)-C(40)	117.81(17)
N(2)-Zn(2)-N(4)	122.40(7)	N(4)-C(4)-C(40)	126.28(18)
O(1)-Zn(2)-O(4)	104.18(5)	O(4)-C(4)-Zn(2)	61.55(10)
N(2)-Zn(2)-O(4)	119.92(6)	N(4)-C(4)-Zn(2)	54.39(10)
N(4)-Zn(2)-O(4)	63.83(6)	C(40)-C(4)-Zn(2)	174.93(14)
O(1)-Zn(2)-C(4)	113.47(6)	C(11)-C(10)-C(14)	102.76(19)
N(2)-Zn(2)-C(4)	128.59(7)	C(11)-C(10)-C(1)	111.54(18)
N(4)-Zn(2)-C(4)	32.33(7)	C(14)-C(10)-C(1)	116.16(18)
O(4)-Zn(2)-C(4)	31.53(6)	C(11)-C(10)-C(15)	108.3(2)
C(1)-N(1)-C(50)	125.24(16)	C(14)-C(10)-C(15)	107.8(2)
C(1)-N(1)-Zn(1)	110.26(13)	C(1)-C(10)-C(15)	109.84(17)
C(50)-N(1)-Zn(1)	123.25(12)	C(12)-C(11)-C(16)	130.0(3)
C(2)-N(2)-C(53)	125.44(16)	C(12)-C(11)-C(10)	108.6(2)
C(2)-N(2)-Zn(2)	110.09(13)	C(16)-C(11)-C(10)	121.2(2)
C(53)-N(2)-Zn(2)	123.69(12)	C(11)-C(12)-C(13)	110.0(2)
C(3)-N(3)-C(56)	127.81(17)	C(11)-C(12)-C(17)	126.3(4)
C(3)-N(3)-Zn(1)	94.06(12)	C(13)-C(12)-C(17)	123.7(3)
C(56)-N(3)-Zn(1)	138.10(13)	C(14)-C(13)-C(12)	109.7(2)
C(4)-N(4)-C(59)	128.02(17)	C(14)-C(13)-C(18)	126.8(3)
C(4)-N(4)-Zn(2)	93.28(12)	C(12)-C(13)-C(18)	123.5(3)
C(59)-N(4)-Zn(2)	138.49(13)	C(13)-C(14)-C(19)	129.3(3)
C(1)-O(1)-Zn(2)	133.94(12)	C(13)-C(14)-C(10)	108.4(2)
C(2)-O(2)-Zn(1)	131.62(13)	C(19)-C(14)-C(10)	122.1(2)
C(3)-O(3)-Zn(1)	86.53(11)	C(21)-C(20)-C(24)	102.67(17)
C(4)-O(4)-Zn(2)	86.93(11)	C(21)-C(20)-C(2)	114.65(17)
O(1)-C(1)-N(1)	117.61(16)	C(24)-C(20)-C(2)	112.94(17)
O(1)-C(1)-C(10)	116.44(16)	C(21)-C(20)-C(25)	107.96(19)

C(24)-C(20)-C(25)	108.2(2)	C(42)-C(41)-C(46)	129.0(3)
C(2)-C(20)-C(25)	109.97(17)	C(42)-C(41)-C(40)	109.4(2)
C(22)-C(21)-C(26)	129.4(2)	C(46)-C(41)-C(40)	121.5(2)
C(22)-C(21)-C(20)	108.94(19)	C(41)-C(42)-C(43)	109.7(2)
C(26)-C(21)-C(20)	121.50(19)	C(41)-C(42)-C(47)	127.6(3)
C(21)-C(22)-C(23)	109.61(19)	C(43)-C(42)-C(47)	122.7(3)
C(21)-C(22)-C(27)	126.8(2)	C(44)-C(43)-C(42)	109.3(2)
C(23)-C(22)-C(27)	123.5(2)	C(44)-C(43)-C(48)	127.8(3)
C(24)-C(23)-C(22)	109.45(19)	C(42)-C(43)-C(48)	122.9(3)
C(24)-C(23)-C(28)	127.6(2)	C(43)-C(44)-C(49)	129.7(3)
C(22)-C(23)-C(28)	123.0(2)	C(43)-C(44)-C(40)	109.6(2)
C(23)-C(24)-C(29)	129.0(2)	C(49)-C(44)-C(40)	120.8(2)
C(23)-C(24)-C(20)	108.9(2)	N(1)-C(50)-C(51)	108.72(18)
C(29)-C(24)-C(20)	122.0(2)	N(1)-C(50)-C(52)	108.46(18)
C(31)-C(30)-C(34)	102.92(18)	C(51)-C(50)-C(52)	111.39(19)
C(31)-C(30)-C(3)	113.95(17)	N(2)-C(53)-C(54)	108.67(18)
C(34)-C(30)-C(3)	111.75(17)	N(2)-C(53)-C(55)	109.16(17)
C(31)-C(30)-C(35)	109.11(18)	C(54)-C(53)-C(55)	110.9(2)
C(34)-C(30)-C(35)	108.68(18)	N(3)-C(56)-C(58)	110.3(2)
C(3)-C(30)-C(35)	110.11(17)	N(3)-C(56)-C(57)	108.03(19)
C(32)-C(31)-C(36)	129.6(2)	C(58)-C(56)-C(57)	110.0(2)
C(32)-C(31)-C(30)	108.6(2)	N(4)-C(59)-C(61)	108.57(19)
C(36)-C(31)-C(30)	121.5(2)	N(4)-C(59)-C(60)	109.90(19)
C(31)-C(32)-C(33)	109.8(2)	C(61)-C(59)-C(60)	109.5(2)
C(31)-C(32)-C(37)	127.1(3)		
C(33)-C(32)-C(37)	123.1(3)		
C(34)-C(33)-C(32)	109.6(2)		
C(34)-C(33)-C(38)	127.3(3)		
C(32)-C(33)-C(38)	123.1(3)		
C(33)-C(34)-C(39)	130.0(2)		
C(33)-C(34)-C(30)	108.8(2)		
C(39)-C(34)-C(30)	121.1(2)		
C(41)-C(40)-C(44)	101.98(19)		
C(41)-C(40)-C(45)	110.0(2)		
C(44)-C(40)-C(45)	109.15(19)		
C(41)-C(40)-C(4)	112.95(17)		
C(44)-C(40)-C(4)	112.57(17)		
C(45)-C(40)-C(4)	109.89(18)		

Tabelle 12.5.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 14. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat hierbei die Form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11}+...+2hka^*b^*U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn(1)	23(1)	33(1)	30(1)	-9(1)	0(1)	-10(1)
Zn(2)	28(1)	27(1)	25(1)	-3(1)	3(1)	-8(1)
N(1)	23(1)	30(1)	36(1)	-3(1)	0(1)	-8(1)
N(2)	31(1)	33(1)	26(1)	-10(1)	4(1)	-11(1)
N(3)	29(1)	39(1)	31(1)	-11(1)	0(1)	-15(1)
N(4)	30(1)	31(1)	29(1)	1(1)	1(1)	-8(1)
O(1)	27(1)	26(1)	30(1)	-4(1)	0(1)	-5(1)
O(2)	30(1)	35(1)	31(1)	-13(1)	-1(1)	-7(1)
O(3)	32(1)	42(1)	34(1)	-7(1)	1(1)	-16(1)
O(4)	33(1)	33(1)	37(1)	1(1)	-3(1)	-11(1)
C(1)	23(1)	28(1)	32(1)	-7(1)	0(1)	-6(1)
C(2)	28(1)	32(1)	29(1)	-9(1)	3(1)	-8(1)
C(3)	26(1)	28(1)	37(1)	-8(1)	-2(1)	-8(1)
C(4)	33(1)	23(1)	31(1)	-4(1)	3(1)	-7(1)
C(10)	22(1)	31(1)	52(1)	1(1)	2(1)	-5(1)
C(11)	37(1)	49(1)	61(2)	-14(1)	17(1)	-4(1)
C(12)	47(2)	39(1)	95(2)	-4(1)	18(2)	5(1)
C(13)	31(1)	52(2)	84(2)	24(1)	-6(1)	-7(1)
C(14)	28(1)	54(1)	60(2)	0(1)	-9(1)	-15(1)
C(15)	25(1)	48(1)	104(2)	19(1)	0(1)	-12(1)
C(16)	79(2)	110(3)	65(2)	-39(2)	27(2)	-17(2)
C(17)	112(4)	65(2)	191(5)	-24(3)	28(3)	39(2)
C(18)	50(2)	104(3)	121(3)	57(2)	-27(2)	-9(2)
C(19)	73(2)	111(3)	84(2)	-32(2)	-24(2)	-31(2)
C(20)	32(1)	43(1)	38(1)	-18(1)	11(1)	-15(1)
C(21)	39(1)	35(1)	38(1)	-7(1)	14(1)	-16(1)
C(22)	40(1)	38(1)	34(1)	-10(1)	12(1)	-15(1)
C(23)	36(1)	39(1)	42(1)	-14(1)	9(1)	-7(1)
C(24)	29(1)	46(1)	42(1)	-11(1)	5(1)	-5(1)
C(25)	44(1)	91(2)	73(2)	-48(2)	27(1)	-39(1)
C(26)	69(2)	35(1)	58(2)	-2(1)	22(1)	-11(1)
C(27)	65(2)	56(2)	37(1)	-13(1)	10(1)	-22(1)

C(28)	66(2)	47(2)	64(2)	-22(1)	12(1)	0(1)
C(29)	50(2)	77(2)	50(2)	-6(1)	-5(1)	4(1)
C(30)	30(1)	39(1)	42(1)	-5(1)	-2(1)	-16(1)
C(31)	44(1)	45(1)	59(2)	-13(1)	0(1)	-26(1)
C(32)	52(1)	73(2)	52(1)	-20(1)	2(1)	-42(1)
C(33)	36(1)	76(2)	44(1)	-2(1)	-2(1)	-31(1)
C(34)	26(1)	51(1)	44(1)	0(1)	-1(1)	-16(1)
C(35)	35(1)	58(2)	50(1)	1(1)	0(1)	-24(1)
C(36)	75(2)	42(1)	90(2)	-16(1)	-6(2)	-21(1)
C(37)	102(3)	117(3)	76(2)	-42(2)	4(2)	-71(2)
C(38)	52(2)	126(3)	48(2)	6(2)	-14(1)	-40(2)
C(39)	44(1)	49(2)	66(2)	3(1)	-4(1)	-7(1)
C(40)	37(1)	35(1)	36(1)	-2(1)	4(1)	-16(1)
C(41)	66(2)	35(1)	50(1)	-3(1)	14(1)	-23(1)
C(42)	57(2)	47(1)	60(2)	12(1)	11(1)	-18(1)
C(43)	43(1)	78(2)	37(1)	3(1)	7(1)	-31(1)
C(44)	40(1)	58(1)	39(1)	-12(1)	13(1)	-24(1)
C(45)	44(1)	81(2)	61(2)	11(1)	-2(1)	-35(1)
C(46)	147(4)	49(2)	76(2)	-24(2)	26(2)	-45(2)
C(47)	117(3)	58(2)	102(3)	33(2)	14(2)	-11(2)
C(48)	73(2)	151(4)	42(2)	6(2)	0(1)	-58(2)
C(49)	89(2)	78(2)	72(2)	-40(2)	29(2)	-34(2)
C(50)	31(1)	33(1)	46(1)	2(1)	0(1)	-10(1)
C(51)	54(1)	49(1)	39(1)	4(1)	2(1)	-16(1)
C(52)	69(2)	38(1)	60(2)	-8(1)	9(1)	-25(1)
C(53)	38(1)	39(1)	31(1)	-13(1)	4(1)	-17(1)
C(54)	59(2)	57(2)	60(2)	-18(1)	-19(1)	-15(1)
C(55)	80(2)	39(1)	47(1)	-14(1)	1(1)	-24(1)
C(56)	36(1)	59(1)	33(1)	-15(1)	0(1)	-23(1)
C(57)	90(2)	84(2)	41(1)	3(1)	-3(1)	-40(2)
C(58)	78(2)	91(2)	56(2)	-40(2)	8(2)	-9(2)
C(59)	34(1)	41(1)	30(1)	5(1)	-1(1)	-10(1)
C(60)	60(2)	84(2)	63(2)	-5(2)	-6(2)	22(2)
C(61)	71(2)	84(2)	68(2)	6(2)	-30(2)	-34(2)

Tabelle 12.5.5: Wasserstoff-Koordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) für 14.

	x	y	z	U(eq)
H(15A)	10564	5320	7288	94
H(15B)	9569	6181	7552	94
H(15C)	9548	5832	6785	94
H(16A)	9715	3179	6342	128
H(16B)	9641	4395	6174	128
H(16C)	8622	4034	6472	128
H(17A)	10735	1840	7091	207
H(17B)	11175	1468	7898	207
H(17C)	11776	2093	7298	207
H(18A)	11006	2997	9417	155
H(18B)	11892	2540	8844	155
H(18C)	10990	1982	9103	155
H(19A)	9990	4542	9397	128
H(19B)	8802	5068	9119	128
H(19C)	9714	5593	8814	128
H(25A)	3226	7232	9061	93
H(25B)	4136	6331	8758	93
H(25C)	3513	7346	8216	93
H(26A)	6361	6113	9713	85
H(26B)	5340	5717	9686	85
H(26C)	5589	6080	10404	85
H(27A)	4993	7368	10994	77
H(27B)	3950	8341	10965	77
H(27C)	5090	8534	10826	77
H(28A)	3230	10593	9261	92
H(28B)	3976	10262	9953	92
H(28C)	2866	10000	10003	92
H(29A)	2973	9323	7984	96
H(29B)	4135	9356	7706	96

H(29C)	3437	10215	8161	96
H(35A)	2257	4110	8020	70
H(35B)	2741	4894	8333	70
H(35C)	3368	3677	8426	70
H(36A)	4079	2212	7783	101
H(36B)	5088	2542	7424	101
H(36C)	4477	1982	6990	101
H(37A)	3474	2406	6037	130
H(37B)	3082	3403	5418	130
H(37C)	2239	3012	5958	130
H(38A)	1377	6172	5803	111
H(38B)	1222	5082	5699	111
H(38C)	2145	5487	5266	111
H(39A)	1838	6836	6662	84
H(39B)	2965	6699	6995	84
H(39C)	2043	6408	7507	84
H(45A)	10081	8242	6129	91
H(45B)	9781	9150	6611	91
H(45C)	10086	9402	5773	91
H(46A)	7685	11732	6309	130
H(46B)	8634	10808	6703	130
H(46C)	7438	10766	6836	130
H(47A)	6540	12011	4742	153
H(47B)	7651	12087	4381	153
H(47C)	7340	12366	5174	153
H(48A)	8097	9451	3760	129
H(48B)	8242	10595	3677	129
H(48C)	7097	10427	3857	129
H(49A)	8739	7980	4490	114
H(49B)	8582	7502	5318	114
H(49C)	9680	7724	5050	114

H(50)	8511	3379	8489	45
H(51A)	7347	4121	9390	74
H(51B)	7332	2941	9421	74
H(51C)	6379	3887	9051	74
H(52A)	6678	3099	7902	81
H(52B)	7647	2162	8259	81
H(52C)	7820	2881	7516	81
H(53)	6035	8498	9092	41
H(54A)	7607	7129	9353	85
H(54B)	7818	8217	9400	85
H(54C)	8210	7670	8704	85
H(55A)	7175	9303	7891	79
H(55B)	6845	9830	8601	79
H(55C)	5951	9800	8077	79
H(56)	4441	4947	6093	48
H(57A)	4771	6582	5944	105
H(57B)	5334	5980	5301	105
H(57C)	6020	6024	5960	105
H(58A)	6693	4088	6177	113
H(58B)	6001	4063	5516	113
H(58C)	5868	3415	6297	113
H(59)	6556	9470	5481	44
H(60A)	5140	9770	6704	118
H(60B)	4924	10478	5920	118
H(60C)	5876	10502	6395	118
H(61A)	6054	7984	5449	109
H(61B)	4987	8924	5452	109
H(61C)	5372	8117	6180	109
H(72)	8739	714	9790	116
H(74)	11586	-1477	9653	116
H(75)	12122	-1109	10723	116

H(76)	10967	170	11327	116
H(77)	8324	1422	10863	97
H(78A)	9118	2715	10210	154
H(78B)	8694	2975	10977	154
H(78C)	9910	2470	10850	154
H(79A)	9180	523	12045	202
H(79B)	9947	1228	11896	202
H(79C)	8732	1733	12023	202
H(80)	9028	-612	9001	173
H(81A)	10294	-2283	9201	207
H(81B)	9995	-1892	8383	207
H(81C)	11078	-1852	8657	207
H(82A)	9562	793	8412	242
H(82B)	10627	3	8205	242
H(82C)	9544	-37	7931	242

9.6 [K(18-Krone-6)]₂{Zn[trans-μ₂(η³:η³-Ge₉)]}(en), 16

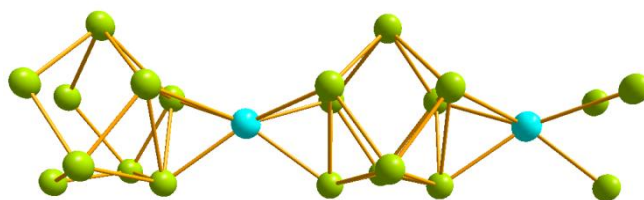


Tabelle 12.6.1: Kristallographische Daten und Daten zur Strukturverfeinerung von 16.

Empirical formula	C ₁₄ H ₂₄ KN ₂ O ₆ ·Ge ₉ Zn·C ₁₄ H ₃₂ KN ₂ O ₆	
Formula weight	1437.65 Da	
Density (calculated)	1.145 g cm ⁻³	
F(000)	1178	
Temperature	193(1) K	
Crystal size	0.28 x 0.24 x 0.17 mm	
Crystal color	colourless	
Crystal description	block	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 13.2153(7) Å	<i>α</i> = 79.754(3)°
	<i>b</i> = 13.5886(8) Å	<i>β</i> = 86.258(3)°
	<i>c</i> = 18.7837(11) Å	<i>γ</i> = 72.867(3)°
Volume	3171.7(3) Å ³	
Z	2	
Cell measurement reflections used	9975	
Cell measurement theta min/max	2.49° to 27.44°	
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009	
Diffractometer measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system	
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO	
Theta range for data collection	1.59° to 27.47°	
Completeness to theta = 27.47°	98.0 %	
Index ranges	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 22	
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009	
Absorption coefficient	0.801 mm ⁻¹	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009	

Max. / min. transmission	0.75 / 0.69
R(merg) before/after correction	0.0301 / 0.0268
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Reflections collected	29180
Independent reflections	14253 [$R(\text{int}) = 0.0175$]
Data / restraints / parameters	11329 / 0 / 631
Goodness-of-fit on F^2	1.016
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (0.0544 \cdot P)^2 + 1.6371 \cdot P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0375$, $wR2 = 0.0978$
R indices (all data)	$R1 = 0.0522$, $wR2 = 0.1068$
Largest diff. peak and hole	0.632 and -0.498 $e\text{\AA}^{-3}$
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U_{ij} of the corresponding carbon atom. The methyl groups are idealized with tetrahedral angles in a combined rotating and rigid group refinement with the 1.5 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U_{ij} of the corresponding carbon atom.
Disorder	Diisopropylbenzene carbon atoms C(71) to C(82) refined isoropic and disordered over two sites with SOF 0.5 together with the riding hydrogen atoms
Restraints/Constraints	Ring carbon atoms of Diisopropylbenzene fitted to a regular hexagon, distance 1.39 \AA

Tabelle 12.6.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 16. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Zn(1)	5971(1)	5430(1)	7680(1)	28(1)
Zn(2)	7179(1)	7464(1)	7326(1)	27(1)
N(1)	7430(1)	4672(1)	7975(1)	30(1)

N(2)	6375(1)	7741(1)	8224(1)	29(1)
N(3)	5154(1)	5010(1)	7001(1)	31(1)
N(4)	7036(1)	8547(1)	6443(1)	31(1)
O(1)	7688(1)	6005(1)	7198(1)	29(1)
O(2)	5426(1)	6909(1)	7760(1)	32(1)
O(3)	4722(1)	4774(1)	8153(1)	35(1)
O(4)	8523(1)	8049(1)	7040(1)	34(1)
C(1)	8082(1)	5137(1)	7628(1)	28(1)
C(2)	5537(2)	7421(2)	8256(1)	30(1)
C(3)	4500(2)	4745(2)	7504(1)	30(1)
C(4)	7999(2)	8609(1)	6488(1)	30(1)
C(10)	9300(2)	4723(2)	7649(1)	37(1)
C(11)	9712(2)	3801(2)	7257(2)	51(1)
C(12)	10405(2)	3043(2)	7679(2)	66(1)
C(13)	10453(2)	3349(2)	8378(2)	61(1)
C(14)	9781(2)	4302(2)	8390(1)	48(1)
C(15)	9790(2)	5594(2)	7285(2)	63(1)
C(16)	9395(3)	3858(3)	6495(2)	85(1)
C(17)	11083(4)	2021(3)	7473(3)	138(2)
C(18)	11146(3)	2655(3)	8989(2)	103(2)
C(19)	9552(3)	4930(3)	8979(2)	86(1)
C(20)	4632(2)	7640(2)	8820(1)	36(1)
C(21)	4981(2)	7300(2)	9600(1)	37(1)
C(22)	4568(2)	8098(2)	9962(1)	36(1)
C(23)	4010(2)	9030(2)	9457(1)	39(1)
C(24)	4071(2)	8796(2)	8786(1)	40(1)
C(25)	3801(2)	7086(2)	8704(2)	62(1)
C(26)	5623(2)	6209(2)	9874(1)	57(1)
C(27)	4658(2)	8084(2)	10756(1)	52(1)
C(28)	3474(2)	10060(2)	9688(2)	61(1)
C(29)	3614(2)	9481(2)	8100(2)	64(1)

C(30)	3491(2)	4462(2)	7381(1)	36(1)
C(31)	3685(2)	3521(2)	7009(1)	46(1)
C(32)	3065(2)	3790(2)	6424(1)	53(1)
C(33)	2490(2)	4906(2)	6336(1)	50(1)
C(34)	2741(2)	5321(2)	6872(1)	40(1)
C(35)	2912(2)	4268(2)	8105(1)	47(1)
C(36)	4393(3)	2473(2)	7329(2)	67(1)
C(37)	2954(3)	3092(3)	5916(2)	87(1)
C(38)	1743(2)	5460(3)	5723(2)	74(1)
C(39)	2365(2)	6409(2)	7022(2)	56(1)
C(40)	8564(2)	9246(2)	5928(1)	35(1)
C(41)	8048(2)	10408(2)	5849(1)	50(1)
C(42)	7799(2)	10792(2)	5161(2)	57(1)
C(43)	8074(2)	9946(2)	4736(1)	52(1)
C(44)	8501(2)	9047(2)	5167(1)	44(1)
C(45)	9734(2)	8986(2)	6129(2)	61(1)
C(46)	7941(3)	10978(2)	6479(2)	87(1)
C(47)	7287(3)	11911(3)	4836(2)	102(1)
C(48)	7859(3)	10119(3)	3937(2)	86(1)
C(49)	8910(3)	7971(3)	4992(2)	76(1)
C(50)	7730(2)	3613(2)	8406(1)	38(1)
C(51)	7145(2)	3644(2)	9132(1)	49(1)
C(52)	7443(2)	2872(2)	7983(2)	54(1)
C(53)	6606(2)	8380(2)	8714(1)	34(1)
C(54)	7652(2)	7798(2)	9075(2)	57(1)
C(55)	6648(2)	9420(2)	8283(1)	53(1)
C(56)	5147(2)	4985(2)	6227(1)	40(1)
C(57)	5333(3)	5980(3)	5823(2)	70(1)
C(58)	6003(3)	4057(3)	6038(2)	75(1)
C(59)	6218(2)	9178(2)	5929(1)	36(1)
C(60)	5473(2)	10059(3)	6267(2)	79(1)

C(61)	5606(3)	8489(3)	5734(2)	73(1)
C(71)	9749(4)	558(4)	10612(3)	69(2)
C(72)	9432(4)	341(5)	9981(3)	96(2)
C(73)	10113(5)	-414(5)	9625(3)	91(2)
C(74)	11113(4)	-952(4)	9900(3)	102(3)
C(75)	11430(3)	-736(4)	10532(3)	114(3)
C(76)	10748(4)	19(4)	10888(2)	97(2)
C(77)	9048(6)	1381(6)	10941(4)	81(2)
C(78)	9209(7)	2492(7)	10723(5)	103(3)
C(79)	9248(9)	1192(9)	11818(6)	135(4)
C(80)	9769(11)	-679(10)	8921(7)	144(4)
C(81)	10345(9)	-1778(9)	8781(7)	138(4)
C(82)	9890(10)	92(10)	8325(7)	161(5)

Tabelle 12.6.3: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für 16.

Zn(1)-O(2)	1.9552(14)	C(20)-C(24)	1.519(3)
Zn(1)-N(1)	1.9622(16)	C(20)-C(25)	1.549(3)
Zn(1)-N(3)	1.9798(16)	C(21)-C(22)	1.343(3)
Zn(1)-O(3)	2.1685(14)	C(21)-C(26)	1.492(3)
Zn(1)-C(3)	2.4515(19)	C(22)-C(23)	1.470(3)
Zn(2)-O(1)	1.9506(13)	C(22)-C(27)	1.499(3)
Zn(2)-N(2)	1.9670(15)	C(23)-C(24)	1.345(3)
Zn(2)-N(4)	1.9898(16)	C(23)-C(28)	1.498(3)
Zn(2)-O(4)	2.1514(14)	C(24)-C(29)	1.495(3)
Zn(2)-C(4)	2.4436(19)	C(30)-C(31)	1.514(3)
N(1)-C(1)	1.293(2)	C(30)-C(34)	1.519(3)
N(1)-C(50)	1.475(3)	C(30)-C(35)	1.537(3)
N(2)-C(2)	1.298(2)	C(31)-C(32)	1.345(4)
N(2)-C(53)	1.475(2)	C(31)-C(36)	1.499(4)
N(3)-C(3)	1.312(3)	C(32)-C(33)	1.467(4)
N(3)-C(56)	1.461(3)	C(32)-C(37)	1.502(4)
N(4)-C(4)	1.309(3)	C(33)-C(34)	1.340(3)
N(4)-C(59)	1.460(3)	C(33)-C(38)	1.507(4)
O(1)-C(1)	1.292(2)	C(34)-C(39)	1.486(3)
O(2)-C(2)	1.296(2)	C(40)-C(41)	1.509(3)
O(3)-C(3)	1.282(2)	C(40)-C(44)	1.512(3)
O(4)-C(4)	1.280(2)	C(40)-C(45)	1.538(3)
C(1)-C(10)	1.541(3)	C(41)-C(42)	1.330(4)
C(2)-C(20)	1.542(3)	C(41)-C(46)	1.504(4)
C(3)-C(30)	1.534(3)	C(42)-C(43)	1.460(4)
C(4)-C(40)	1.539(3)	C(42)-C(47)	1.503(4)
C(10)-C(11)	1.511(3)	C(43)-C(44)	1.329(4)
C(10)-C(14)	1.512(3)	C(43)-C(48)	1.510(4)
C(10)-C(15)	1.546(3)	C(44)-C(49)	1.490(4)
C(11)-C(12)	1.333(4)	C(50)-C(51)	1.523(3)
C(11)-C(16)	1.499(4)	C(50)-C(52)	1.529(3)
C(12)-C(13)	1.455(5)	C(53)-C(54)	1.511(3)
C(12)-C(17)	1.514(4)	C(53)-C(55)	1.512(3)
C(13)-C(14)	1.340(4)	C(56)-C(58)	1.504(4)
C(13)-C(18)	1.514(4)	C(56)-C(57)	1.507(4)
C(14)-C(19)	1.478(4)	C(59)-C(61)	1.506(4)
C(20)-C(21)	1.514(3)	C(59)-C(60)	1.518(4)

O(2)-Zn(1)-N(1)	118.84(6)	N(1)-C(1)-C(10)	125.87(17)
O(2)-Zn(1)-N(3)	112.86(6)	O(2)-C(2)-N(2)	117.80(17)
N(1)-Zn(1)-N(3)	124.84(7)	O(2)-C(2)-C(20)	116.86(17)
O(2)-Zn(1)-O(3)	103.93(6)	N(2)-C(2)-C(20)	125.29(17)
N(1)-Zn(1)-O(3)	117.64(6)	O(3)-C(3)-N(3)	115.40(17)
N(3)-Zn(1)-O(3)	63.64(6)	O(3)-C(3)-C(30)	118.23(17)
O(2)-Zn(1)-C(3)	109.79(6)	N(3)-C(3)-C(30)	126.30(18)
N(1)-Zn(1)-C(3)	129.37(7)	O(3)-C(3)-Zn(1)	62.00(10)
N(3)-Zn(1)-C(3)	32.27(7)	N(3)-C(3)-Zn(1)	53.66(10)
O(3)-Zn(1)-C(3)	31.47(6)	C(30)-C(3)-Zn(1)	172.69(14)
O(1)-Zn(2)-N(2)	116.16(6)	O(4)-C(4)-N(4)	115.85(17)
O(1)-Zn(2)-N(4)	117.49(6)	O(4)-C(4)-C(40)	117.81(17)
N(2)-Zn(2)-N(4)	122.40(7)	N(4)-C(4)-C(40)	126.28(18)
O(1)-Zn(2)-O(4)	104.18(5)	O(4)-C(4)-Zn(2)	61.55(10)
N(2)-Zn(2)-O(4)	119.92(6)	N(4)-C(4)-Zn(2)	54.39(10)
N(4)-Zn(2)-O(4)	63.83(6)	C(40)-C(4)-Zn(2)	174.93(14)
O(1)-Zn(2)-C(4)	113.47(6)	C(11)-C(10)-C(14)	102.76(19)
N(2)-Zn(2)-C(4)	128.59(7)	C(11)-C(10)-C(1)	111.54(18)
N(4)-Zn(2)-C(4)	32.33(7)	C(14)-C(10)-C(1)	116.16(18)
O(4)-Zn(2)-C(4)	31.53(6)	C(11)-C(10)-C(15)	108.3(2)
C(1)-N(1)-C(50)	125.24(16)	C(14)-C(10)-C(15)	107.8(2)
C(1)-N(1)-Zn(1)	110.26(13)	C(1)-C(10)-C(15)	109.84(17)
C(50)-N(1)-Zn(1)	123.25(12)	C(12)-C(11)-C(16)	130.0(3)
C(2)-N(2)-C(53)	125.44(16)	C(12)-C(11)-C(10)	108.6(2)
C(2)-N(2)-Zn(2)	110.09(13)	C(16)-C(11)-C(10)	121.2(2)
C(53)-N(2)-Zn(2)	123.69(12)	C(11)-C(12)-C(13)	110.0(2)
C(3)-N(3)-C(56)	127.81(17)	C(11)-C(12)-C(17)	126.3(4)
C(3)-N(3)-Zn(1)	94.06(12)	C(13)-C(12)-C(17)	123.7(3)
C(56)-N(3)-Zn(1)	138.10(13)	C(14)-C(13)-C(12)	109.7(2)
C(4)-N(4)-C(59)	128.02(17)	C(14)-C(13)-C(18)	126.8(3)
C(4)-N(4)-Zn(2)	93.28(12)	C(12)-C(13)-C(18)	123.5(3)
C(59)-N(4)-Zn(2)	138.49(13)	C(13)-C(14)-C(19)	129.3(3)
C(1)-O(1)-Zn(2)	133.94(12)	C(13)-C(14)-C(10)	108.4(2)
C(2)-O(2)-Zn(1)	131.62(13)	C(19)-C(14)-C(10)	122.1(2)
C(3)-O(3)-Zn(1)	86.53(11)	C(21)-C(20)-C(24)	102.67(17)
C(4)-O(4)-Zn(2)	86.93(11)	C(21)-C(20)-C(2)	114.65(17)
O(1)-C(1)-N(1)	117.61(16)	C(24)-C(20)-C(2)	112.94(17)
O(1)-C(1)-C(10)	116.44(16)	C(21)-C(20)-C(25)	107.96(19)

C(24)-C(20)-C(25)	108.2(2)	C(42)-C(41)-C(46)	129.0(3)
C(2)-C(20)-C(25)	109.97(17)	C(42)-C(41)-C(40)	109.4(2)
C(22)-C(21)-C(26)	129.4(2)	C(46)-C(41)-C(40)	121.5(2)
C(22)-C(21)-C(20)	108.94(19)	C(41)-C(42)-C(43)	109.7(2)
C(26)-C(21)-C(20)	121.50(19)	C(41)-C(42)-C(47)	127.6(3)
C(21)-C(22)-C(23)	109.61(19)	C(43)-C(42)-C(47)	122.7(3)
C(21)-C(22)-C(27)	126.8(2)	C(44)-C(43)-C(42)	109.3(2)
C(23)-C(22)-C(27)	123.5(2)	C(44)-C(43)-C(48)	127.8(3)
C(24)-C(23)-C(22)	109.45(19)	C(42)-C(43)-C(48)	122.9(3)
C(24)-C(23)-C(28)	127.6(2)	C(43)-C(44)-C(49)	129.7(3)
C(22)-C(23)-C(28)	123.0(2)	C(43)-C(44)-C(40)	109.6(2)
C(23)-C(24)-C(29)	129.0(2)	C(49)-C(44)-C(40)	120.8(2)
C(23)-C(24)-C(20)	108.9(2)	N(1)-C(50)-C(51)	108.72(18)
C(29)-C(24)-C(20)	122.0(2)	N(1)-C(50)-C(52)	108.46(18)
C(31)-C(30)-C(34)	102.92(18)	C(51)-C(50)-C(52)	111.39(19)
C(31)-C(30)-C(3)	113.95(17)	N(2)-C(53)-C(54)	108.67(18)
C(34)-C(30)-C(3)	111.75(17)	N(2)-C(53)-C(55)	109.16(17)
C(31)-C(30)-C(35)	109.11(18)	C(54)-C(53)-C(55)	110.9(2)
C(34)-C(30)-C(35)	108.68(18)	N(3)-C(56)-C(58)	110.3(2)
C(3)-C(30)-C(35)	110.11(17)	N(3)-C(56)-C(57)	108.03(19)
C(32)-C(31)-C(36)	129.6(2)	C(58)-C(56)-C(57)	110.0(2)
C(32)-C(31)-C(30)	108.6(2)	N(4)-C(59)-C(61)	108.57(19)
C(36)-C(31)-C(30)	121.5(2)	N(4)-C(59)-C(60)	109.90(19)
C(31)-C(32)-C(33)	109.8(2)	C(61)-C(59)-C(60)	109.5(2)
C(31)-C(32)-C(37)	127.1(3)		
C(33)-C(32)-C(37)	123.1(3)		
C(34)-C(33)-C(32)	109.6(2)		
C(34)-C(33)-C(38)	127.3(3)		
C(32)-C(33)-C(38)	123.1(3)		
C(33)-C(34)-C(39)	130.0(2)		
C(33)-C(34)-C(30)	108.8(2)		
C(39)-C(34)-C(30)	121.1(2)		
C(41)-C(40)-C(44)	101.98(19)		
C(41)-C(40)-C(45)	110.0(2)		
C(44)-C(40)-C(45)	109.15(19)		
C(41)-C(40)-C(4)	112.95(17)		
C(44)-C(40)-C(4)	112.57(17)		
C(45)-C(40)-C(4)	109.89(18)		

Tabelle 12.6.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 16. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat hierbei die Form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11}+...+2hka^*b^*U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn(1)	23(1)	33(1)	30(1)	-9(1)	0(1)	-10(1)
Zn(2)	28(1)	27(1)	25(1)	-3(1)	3(1)	-8(1)
N(1)	23(1)	30(1)	36(1)	-3(1)	0(1)	-8(1)
N(2)	31(1)	33(1)	26(1)	-10(1)	4(1)	-11(1)
N(3)	29(1)	39(1)	31(1)	-11(1)	0(1)	-15(1)
N(4)	30(1)	31(1)	29(1)	1(1)	1(1)	-8(1)
O(1)	27(1)	26(1)	30(1)	-4(1)	0(1)	-5(1)
O(2)	30(1)	35(1)	31(1)	-13(1)	-1(1)	-7(1)
O(3)	32(1)	42(1)	34(1)	-7(1)	1(1)	-16(1)
O(4)	33(1)	33(1)	37(1)	1(1)	-3(1)	-11(1)
C(1)	23(1)	28(1)	32(1)	-7(1)	0(1)	-6(1)
C(2)	28(1)	32(1)	29(1)	-9(1)	3(1)	-8(1)
C(3)	26(1)	28(1)	37(1)	-8(1)	-2(1)	-8(1)
C(4)	33(1)	23(1)	31(1)	-4(1)	3(1)	-7(1)
C(10)	22(1)	31(1)	52(1)	1(1)	2(1)	-5(1)
C(11)	37(1)	49(1)	61(2)	-14(1)	17(1)	-4(1)
C(12)	47(2)	39(1)	95(2)	-4(1)	18(2)	5(1)
C(13)	31(1)	52(2)	84(2)	24(1)	-6(1)	-7(1)
C(14)	28(1)	54(1)	60(2)	0(1)	-9(1)	-15(1)
C(15)	25(1)	48(1)	104(2)	19(1)	0(1)	-12(1)
C(16)	79(2)	110(3)	65(2)	-39(2)	27(2)	-17(2)
C(17)	112(4)	65(2)	191(5)	-24(3)	28(3)	39(2)
C(18)	50(2)	104(3)	121(3)	57(2)	-27(2)	-9(2)
C(19)	73(2)	111(3)	84(2)	-32(2)	-24(2)	-31(2)
C(20)	32(1)	43(1)	38(1)	-18(1)	11(1)	-15(1)
C(21)	39(1)	35(1)	38(1)	-7(1)	14(1)	-16(1)
C(22)	40(1)	38(1)	34(1)	-10(1)	12(1)	-15(1)
C(23)	36(1)	39(1)	42(1)	-14(1)	9(1)	-7(1)
C(24)	29(1)	46(1)	42(1)	-11(1)	5(1)	-5(1)
C(25)	44(1)	91(2)	73(2)	-48(2)	27(1)	-39(1)
C(26)	69(2)	35(1)	58(2)	-2(1)	22(1)	-11(1)
C(27)	65(2)	56(2)	37(1)	-13(1)	10(1)	-22(1)

C(28)	66(2)	47(2)	64(2)	-22(1)	12(1)	0(1)
C(29)	50(2)	77(2)	50(2)	-6(1)	-5(1)	4(1)
C(30)	30(1)	39(1)	42(1)	-5(1)	-2(1)	-16(1)
C(31)	44(1)	45(1)	59(2)	-13(1)	0(1)	-26(1)
C(32)	52(1)	73(2)	52(1)	-20(1)	2(1)	-42(1)
C(33)	36(1)	76(2)	44(1)	-2(1)	-2(1)	-31(1)
C(34)	26(1)	51(1)	44(1)	0(1)	-1(1)	-16(1)
C(35)	35(1)	58(2)	50(1)	1(1)	0(1)	-24(1)
C(36)	75(2)	42(1)	90(2)	-16(1)	-6(2)	-21(1)
C(37)	102(3)	117(3)	76(2)	-42(2)	4(2)	-71(2)
C(38)	52(2)	126(3)	48(2)	6(2)	-14(1)	-40(2)
C(39)	44(1)	49(2)	66(2)	3(1)	-4(1)	-7(1)
C(40)	37(1)	35(1)	36(1)	-2(1)	4(1)	-16(1)
C(41)	66(2)	35(1)	50(1)	-3(1)	14(1)	-23(1)
C(42)	57(2)	47(1)	60(2)	12(1)	11(1)	-18(1)
C(43)	43(1)	78(2)	37(1)	3(1)	7(1)	-31(1)
C(44)	40(1)	58(1)	39(1)	-12(1)	13(1)	-24(1)
C(45)	44(1)	81(2)	61(2)	11(1)	-2(1)	-35(1)
C(46)	147(4)	49(2)	76(2)	-24(2)	26(2)	-45(2)
C(47)	117(3)	58(2)	102(3)	33(2)	14(2)	-11(2)
C(48)	73(2)	151(4)	42(2)	6(2)	0(1)	-58(2)
C(49)	89(2)	78(2)	72(2)	-40(2)	29(2)	-34(2)
C(50)	31(1)	33(1)	46(1)	2(1)	0(1)	-10(1)
C(51)	54(1)	49(1)	39(1)	4(1)	2(1)	-16(1)
C(52)	69(2)	38(1)	60(2)	-8(1)	9(1)	-25(1)
C(53)	38(1)	39(1)	31(1)	-13(1)	4(1)	-17(1)
C(54)	59(2)	57(2)	60(2)	-18(1)	-19(1)	-15(1)
C(55)	80(2)	39(1)	47(1)	-14(1)	1(1)	-24(1)
C(56)	36(1)	59(1)	33(1)	-15(1)	0(1)	-23(1)
C(57)	90(2)	84(2)	41(1)	3(1)	-3(1)	-40(2)
C(58)	78(2)	91(2)	56(2)	-40(2)	8(2)	-9(2)
C(59)	34(1)	41(1)	30(1)	5(1)	-1(1)	-10(1)
C(60)	60(2)	84(2)	63(2)	-5(2)	-6(2)	22(2)
C(61)	71(2)	84(2)	68(2)	6(2)	-30(2)	-34(2)

Tabelle 12.6.5: Wasserstoff-Koordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) für 16.

	x	y	z	U(eq)
H(15A)	10564	5320	7288	94
H(15B)	9569	6181	7552	94
H(15C)	9548	5832	6785	94
H(16A)	9715	3179	6342	128
H(16B)	9641	4395	6174	128
H(16C)	8622	4034	6472	128
H(17A)	10735	1840	7091	207
H(17B)	11175	1468	7898	207
H(17C)	11776	2093	7298	207
H(18A)	11006	2997	9417	155
H(18B)	11892	2540	8844	155
H(18C)	10990	1982	9103	155
H(19A)	9990	4542	9397	128
H(19B)	8802	5068	9119	128
H(19C)	9714	5593	8814	128
H(25A)	3226	7232	9061	93
H(25B)	4136	6331	8758	93
H(25C)	3513	7346	8216	93
H(26A)	6361	6113	9713	85
H(26B)	5340	5717	9686	85
H(26C)	5589	6080	10404	85
H(27A)	4993	7368	10994	77
H(27B)	3950	8341	10965	77
H(27C)	5090	8534	10826	77
H(28A)	3230	10593	9261	92
H(28B)	3976	10262	9953	92
H(28C)	2866	10000	10003	92
H(29A)	2973	9323	7984	96
H(29B)	4135	9356	7706	96

H(29C)	3437	10215	8161	96
H(35A)	2257	4110	8020	70
H(35B)	2741	4894	8333	70
H(35C)	3368	3677	8426	70
H(36A)	4079	2212	7783	101
H(36B)	5088	2542	7424	101
H(36C)	4477	1982	6990	101
H(37A)	3474	2406	6037	130
H(37B)	3082	3403	5418	130
H(37C)	2239	3012	5958	130
H(38A)	1377	6172	5803	111
H(38B)	1222	5082	5699	111
H(38C)	2145	5487	5266	111
H(39A)	1838	6836	6662	84
H(39B)	2965	6699	6995	84
H(39C)	2043	6408	7507	84
H(45A)	10081	8242	6129	91
H(45B)	9781	9150	6611	91
H(45C)	10086	9402	5773	91
H(46A)	7685	11732	6309	130
H(46B)	8634	10808	6703	130
H(46C)	7438	10766	6836	130
H(47A)	6540	12011	4742	153
H(47B)	7651	12087	4381	153
H(47C)	7340	12366	5174	153
H(48A)	8097	9451	3760	129
H(48B)	8242	10595	3677	129
H(48C)	7097	10427	3857	129
H(49A)	8739	7980	4490	114
H(49B)	8582	7502	5318	114
H(49C)	9680	7724	5050	114

H(50)	8511	3379	8489	45
H(51A)	7347	4121	9390	74
H(51B)	7332	2941	9421	74
H(51C)	6379	3887	9051	74
H(52A)	6678	3099	7902	81
H(52B)	7647	2162	8259	81
H(52C)	7820	2881	7516	81
H(53)	6035	8498	9092	41
H(54A)	7607	7129	9353	85
H(54B)	7818	8217	9400	85
H(54C)	8210	7670	8704	85
H(55A)	7175	9303	7891	79
H(55B)	6845	9830	8601	79
H(55C)	5951	9800	8077	79
H(56)	4441	4947	6093	48
H(57A)	4771	6582	5944	105
H(57B)	5334	5980	5301	105
H(57C)	6020	6024	5960	105
H(58A)	6693	4088	6177	113
H(58B)	6001	4063	5516	113
H(58C)	5868	3415	6297	113
H(59)	6556	9470	5481	44
H(60A)	5140	9770	6704	118
H(60B)	4924	10478	5920	118
H(60C)	5876	10502	6395	118
H(61A)	6054	7984	5449	109
H(61B)	4987	8924	5452	109
H(61C)	5372	8117	6180	109
H(72)	8739	714	9790	116
H(74)	11586	-1477	9653	116
H(75)	12122	-1109	10723	116

H(76)	10967	170	11327	116
H(77)	8324	1422	10863	97
H(78A)	9118	2715	10210	154
H(78B)	8694	2975	10977	154
H(78C)	9910	2470	10850	154
H(79A)	9180	523	12045	202
H(79B)	9947	1228	11896	202
H(79C)	8732	1733	12023	202
H(80)	9028	-612	9001	173
H(81A)	10294	-2283	9201	207
H(81B)	9995	-1892	8383	207
H(81C)	11078	-1852	8657	207
H(82A)	9562	793	8412	242
H(82B)	10627	3	8205	242
H(82C)	9544	-37	7931	242

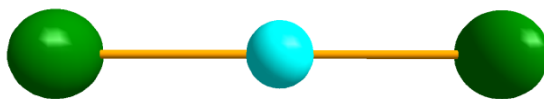
9.7 $\text{K}_4[\text{ZnBi}_2](\text{NH}_3)_{12}$, 17

Tabelle 12.7.1: Kristallographische Daten und Daten zur Strukturverfeinerung von 17.

Empirical formula	$\text{Bi}_2\text{Zn} \cdot 12(\text{NH}_3) \cdot \text{K}_4$	
Formula weight	844.14 Da	
Density (calculated)	2.229 g cm^{-3}	
F(000)	1568	
Temperature	100 K	
Crystal size	0.1 x 0.1 x 0.1 mm	
Crystal color	black	
Crystal description	block	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	$C2/c$	
Unit cell dimensions	$a = 28.5688(13) \text{ Å}$ $b = 7.2241(4) \text{ Å}$ $c = 12.3033(6) \text{ Å}$	
	$\beta = 97.830(4)^\circ$	
Volume	$2515.5(2) \text{ Å}^3$	
Z	4	
Cell measurement reflections used	5510	
Cell measurement theta min/max	2.9° to 37.2°	
Diffractometer	Oxford Xcalibur3 diffractometer	
Theta range for data collection	2.9° to 27.5°	
Index ranges	$-36 \leq h \leq 27$, $-9 \leq k \leq 9$, $-15 \leq l \leq 15$	
Absorption coefficient	15.57 mm^{-1}	
Absorption correction	Multi-scan multi-scan	
Max. / min. transmission	1.000 / 0.336	
R(merg) before/after correction	0.077 / 0.048	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Reflections collected	23486	
Independent reflections	2894 [$R(\text{int}) = 0.077$]	
Restraints / parameters	0 / 96	
Goodness-of-fit on F^2	0.90	
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (\text{Fo}^2) + (0.0822 * \text{P})^2]$	

Largest diff. peak and hole	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ 3.12 and -1.73 eÅ ⁻³
Treatment of hydrogen atoms	Riding
Geometry	All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.
Refinement	together with the riding hydrogen atoms Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F, and R-factors based on ALL data will be even larger.

Tabelle 12.7.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 17. U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Bi1	0.161001 (16)	0.30742 (6)	0.47271 (3)	0.04742 (18)
Zn1	0.2500	0.2500	0.5000	0.0388 (4)
K1	0.23289 (8)	0.4986 (3)	0.24489 (19)	0.0415 (5)
K2	0.2500	0.2500	0.0000	0.0840 (15)
K3	0.0000	0.7053 (11)	0.2500	0.155 (3)
N1	0.1812 (3)	0.1881 (12)	0.1459 (9)	0.052 (2)
H1A	0.1799	0.3047	0.1733	0.078*
H1B	0.1551	0.1237	0.1584	0.078*
H1C	0.1824	0.1941	0.0724	0.078*
N2	0.3189 (3)	0.3065 (11)	0.1894 (8)	0.046 (2)

H2A	0.3185	0.3997	0.2391	0.068*
H2B	0.3054	0.3464	0.1222	0.068*
H2C	0.3492	0.2717	0.1859	0.068*
N3	0.0740 (4)	0.777 (2)	0.4373 (9)	0.084 (4)
H3A	0.1006	0.7132	0.4279	0.126*
H3B	0.0636	0.7397	0.5005	0.126*
H3C	0.0805	0.9003	0.4412	0.126*
N4	0.0637 (4)	0.9870 (19)	0.1832 (15)	0.122 (6)
H4A	0.0782	1.0469	0.2436	0.184*
H4B	0.0469	1.0698	0.1377	0.184*
H4C	0.0859	0.9320	0.1474	0.184*
N5	0.0789 (4)	0.4952 (18)	0.1960 (9)	0.083 (4)
H5A	0.0967	0.4559	0.2588	0.124*
H5B	0.0969	0.5677	0.1575	0.124*
H5C	0.0683	0.3956	0.1547	0.124*
N6	0.0245 (5)	0.290 (3)	0.422 (2)	0.186 (11)
H6A	0.0110	0.1896	0.3857	0.279*
H6B	0.0123	0.3053	0.4859	0.279*
H6C	0.0563	0.2728	0.4367	0.279*

Tabelle 12.7.3: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für 17.

Bi1—Zn1	2.5528 (5)	K3—N5	2.870 (12)
Bi1—K1 ⁱ	3.940 (2)	K3—N5 ^{vii}	2.870 (12)
Bi1—K1	3.943 (2)	K3—N4	2.922 (13)
Bi1—K2 ⁱⁱ	4.0703 (5)	K3—N4 ^{vii}	2.922 (13)
Zn1—Bi1 ⁱⁱⁱ	2.5528 (5)	K3—N3	2.953 (12)
Zn1—K1	3.591 (2)	K3—N3 ^{vii}	2.953 (12)
Zn1—K1 ⁱⁱⁱ	3.591 (2)	K3—N6	3.68 (2)
Zn1—K1 ⁱ	3.608 (2)	N1—K1 ^{iv}	2.967 (10)
Zn1—K1 ^{iv}	3.608 (2)	N1—H1A	0.9100
Zn1—K2 ⁱⁱ	3.6120 (2)	N1—H1B	0.9100
Zn1—K2 ^{iv}	3.6121 (2)	N1—H1C	0.9100
K1—N2 ⁱⁱ	2.848 (8)	N2—K1 ^{iv}	2.848 (8)
K1—N1 ⁱⁱ	2.967 (10)	N2—H2A	0.9100
K1—K2	3.598 (2)	N2—H2B	0.9100
K1—K2 ⁱⁱ	3.601 (2)	N2—H2C	0.9100
K1—Zn1 ⁱⁱ	3.608 (2)	N3—H3A	0.9100
K1—K1 ^{iv}	3.7397 (12)	N3—H3B	0.9100
K1—K1 ⁱⁱ	3.7397 (12)	N3—H3C	0.9100
K1—Bi1 ^v	3.940 (2)	N4—H4A	0.9100
K2—N2 ^{vi}	2.867 (10)	N4—H4B	0.9100
K2—N1 ^{vi}	2.871 (10)	N4—H4C	0.9100
K2—K1 ^{vi}	3.598 (2)	N5—H5A	0.9100
K2—K1 ^v	3.601 (2)	N5—H5B	0.9100
K2—K1 ^{iv}	3.601 (2)	N5—H5C	0.9100
K2—Zn1 ⁱⁱ	3.6120 (2)	N6—H6A	0.9100
K2—Zn1 ^{iv}	3.6121 (2)	N6—H6B	0.9100
K2—Bi1 ^v	4.0703 (5)	N6—H6C	0.9100
K2—Bi1 ^{iv}	4.0703 (5)	Zn1—Bi1—K1 ⁱ	63.35 (3)
Bi1—Zn1	2.5528 (5)	Zn1—Bi1—K1	62.91 (3)
Bi1—K1 ⁱ	3.940 (2)	K1 ⁱ —Bi1—K1	102.59 (4)
Bi1—K1	3.943 (2)	Zn1—Bi1—K2 ⁱⁱ	61.119 (9)
Bi1—K2 ⁱⁱ	4.0703 (5)	K1 ⁱ —Bi1—K2 ⁱⁱ	53.35 (3)
Zn1—Bi1 ⁱⁱⁱ	2.5528 (5)	K1—Bi1—K2 ⁱⁱ	53.38 (3)
Zn1—K1	3.591 (2)	Bi1 ⁱⁱⁱ —Zn1—Bi1	180.0
Zn1—K1 ⁱⁱⁱ	3.591 (2)	Bi1 ⁱⁱⁱ —Zn1—K1	102.16 (4)
Zn1—K1 ⁱ	3.608 (2)	Bi1—Zn1—K1	77.83 (4)
Zn1—K1 ^{iv}	3.608 (2)	Bi1 ⁱⁱⁱ —Zn1—K1 ⁱⁱⁱ	77.83 (4)

Bi1—Zn1—K1 ⁱⁱⁱ	102.17 (4)	K1 ^{vi} —K2—Zn1 ^{iv}	60.05 (3)
K1—Zn1—K1 ⁱⁱⁱ	180.0	K1—K2—Zn1 ^{iv}	119.95 (3)
Bi1 ⁱⁱⁱ —Zn1—K1 ⁱ	102.58 (4)	K1 ^v —K2—Zn1 ^{iv}	120.28 (3)
Bi1—Zn1—K1 ⁱ	77.42 (4)	K1 ^{iv} —K2—Zn1 ^{iv}	59.72 (3)
K1—Zn1—K1 ⁱ	117.408 (16)	Zn1 ⁱⁱ —K2—Zn1 ^{iv}	180.0
K1 ⁱⁱⁱ —Zn1—K1 ⁱ	62.592 (16)	N2 ^{vi} —K2—Bi1 ^v	72.12 (17)
Bi1 ⁱⁱⁱ —Zn1—K1 ^{iv}	77.42 (4)	N1 ^{vi} —K2—Bi1 ^v	107.40 (18)
Bi1—Zn1—K1 ^{iv}	102.58 (4)	K1 ^{vi} —K2—Bi1 ^v	118.54 (4)
K1—Zn1—K1 ^{iv}	62.592 (16)	K1—K2—Bi1 ^v	61.46 (4)
K1 ⁱⁱⁱ —Zn1—K1 ^{iv}	117.408 (16)	K1 ^v —K2—Bi1 ^v	61.51 (3)
K1 ⁱ —Zn1—K1 ^{iv}	180.0	K1 ^{iv} —K2—Bi1 ^v	118.49 (3)
Bi1 ⁱⁱⁱ —Zn1—K2 ⁱⁱ	99.351 (10)	Zn1 ⁱⁱ —K2—Bi1 ^v	38.231 (7)
Bi1—Zn1—K2 ⁱⁱ	80.649 (10)	Zn1 ^{iv} —K2—Bi1 ^v	141.769 (7)
K1—Zn1—K2 ⁱⁱ	59.99 (4)	N2 ^{vi} —K2—Bi1 ^{iv}	107.88 (17)
K1 ⁱⁱⁱ —Zn1—K2 ⁱⁱ	120.01 (4)	N1 ^{vi} —K2—Bi1 ^{iv}	72.60 (18)
K1 ⁱ —Zn1—K2 ⁱⁱ	59.78 (4)	K1 ^{vi} —K2—Bi1 ^{iv}	61.46 (4)
K1 ^{iv} —Zn1—K2 ⁱⁱ	120.22 (4)	K1—K2—Bi1 ^{iv}	118.54 (4)
Bi1 ⁱⁱⁱ —Zn1—K2 ^{iv}	80.649 (10)	K1 ^v —K2—Bi1 ^{iv}	118.49 (3)
Bi1—Zn1—K2 ^{iv}	99.351 (10)	K1 ^{iv} —K2—Bi1 ^{iv}	61.51 (3)
K1—Zn1—K2 ^{iv}	120.01 (4)	Zn1 ⁱⁱ —K2—Bi1 ^{iv}	141.769 (7)
K1 ⁱⁱⁱ —Zn1—K2 ^{iv}	59.99 (4)	Zn1 ^{iv} —K2—Bi1 ^{iv}	38.231 (7)
K1 ⁱ —Zn1—K2 ^{iv}	120.22 (4)	Bi1 ^v —K2—Bi1 ^{iv}	180.000 (10)
K1 ^{iv} —Zn1—K2 ^{iv}	59.78 (4)	N5—K3—N5 ^{vii}	116.2 (6)
K2 ⁱⁱ —Zn1—K2 ^{iv}	180.0	N5—K3—N4	76.3 (4)
N2 ⁱⁱ —K1—N1 ⁱⁱ	86.6 (3)	N5 ^{vii} —K3—N4	166.5 (4)
N2 ⁱⁱ —K1—Zn1	99.0 (2)	N5—K3—N4 ^{vii}	166.5 (4)
N1 ⁱⁱ —K1—Zn1	80.16 (19)	N2 ⁱⁱ —K1—K2	139.7 (2)
K1 ^{vi} —K2—K1 ^{iv}	117.408 (16)	N1 ⁱⁱ —K1—K2	114.3 (2)
K1—K2—K1 ^{iv}	62.591 (16)	Zn1—K1—K2	117.67 (6)
K1 ^v —K2—K1 ^{iv}	180.00 (6)	N2 ⁱⁱ —K1—K2 ⁱⁱ	51.2 (2)
N2 ^{vi} —K2—Zn1 ⁱⁱ	98.18 (17)	N1 ⁱⁱ —K1—K2 ⁱⁱ	50.7 (2)
N1 ^{vi} —K2—Zn1 ⁱⁱ	81.04 (17)	Zn1—K1—K2 ⁱⁱ	60.29 (4)
K1 ^{vi} —K2—Zn1 ⁱⁱ	119.95 (3)	K2—K1—K2 ⁱⁱ	164.53 (7)
K1—K2—Zn1 ⁱⁱ	60.05 (3)	N2 ⁱⁱ —K1—Zn1 ⁱⁱ	88.78 (19)
K1 ^v —K2—Zn1 ⁱⁱ	59.72 (3)	N1 ⁱⁱ —K1—Zn1 ⁱⁱ	87.0 (2)
K1 ^{iv} —K2—Zn1 ⁱⁱ	120.28 (3)	Zn1—K1—Zn1 ⁱⁱ	164.53 (7)
N2 ^{vi} —K2—Zn1 ^{iv}	81.82 (17)	K2—K1—Zn1 ⁱⁱ	60.17 (4)
N1 ^{vi} —K2—Zn1 ^{iv}	98.96 (17)	K2 ⁱⁱ —K1—Zn1 ⁱⁱ	117.15 (6)

N2 ⁱⁱ —K1—K1 ^{iv}	152.6 (2)	N5 ^{vii} —K3—N6	62.0 (4)
N1 ⁱⁱ —K1—K1 ^{iv}	103.54 (19)	N4—K3—N6	130.7 (4)
Zn1—K1—K1 ^{iv}	58.92 (6)	N4 ^{vii} —K3—N6	118.9 (5)
K2—K1—K1 ^{iv}	58.75 (6)	N3—K3—N6	68.6 (4)
K2 ⁱⁱ —K1—K1 ^{iv}	116.99 (9)	N3 ^{vii} —K3—N6	130.6 (4)
Zn1 ⁱⁱ —K1—K1 ^{iv}	116.72 (9)	K1 ^{iv} —N1—H1A	109.5
N2 ⁱⁱ —K1—K1 ⁱⁱ	51.67 (17)	K1 ^{iv} —N1—H1B	109.5
N1 ⁱⁱ —K1—K1 ⁱⁱ	48.91 (18)	H1A—N1—H1B	109.5
Zn1—K1—K1 ⁱⁱ	116.73 (10)	K1 ^{iv} —N1—H1C	109.5
K2—K1—K1 ⁱⁱ	116.46 (9)	H1A—N1—H1C	109.5
K2 ⁱⁱ —K1—K1 ⁱⁱ	58.66 (6)	H1B—N1—H1C	109.5
Zn1 ⁱⁱ —K1—K1 ⁱⁱ	58.49 (6)	K1 ^{iv} —N2—H2A	109.5
K1 ^{iv} —K1—K1 ⁱⁱ	149.98 (13)	K1 ^{iv} —N2—H2B	109.5
N2 ⁱⁱ —K1—Bi1 ^v	74.5 (2)	H2A—N2—H2B	109.5
N1 ⁱⁱ —K1—Bi1 ^v	121.61 (19)	K1 ^{iv} —N2—H2C	109.5
Zn1—K1—Bi1 ^v	156.04 (7)	H2A—N2—H2C	109.5
K2—K1—Bi1 ^v	65.18 (4)	H2B—N2—H2C	109.5
K2 ⁱⁱ —K1—Bi1 ^v	123.68 (6)	K3—N3—H3A	109.5
Zn1 ⁱⁱ —K1—Bi1 ^v	39.23 (2)	K3—N3—H3B	109.5
K1 ^{iv} —K1—Bi1 ^v	118.41 (9)	H3A—N3—H3B	109.5
K1 ⁱⁱ —K1—Bi1 ^v	77.80 (6)	K3—N3—H3C	109.5
N2 ⁱⁱ —K1—Bi1	74.39 (18)	H3A—N3—H3C	109.5
N1 ⁱⁱ —K1—Bi1	108.6 (2)	H3B—N3—H3C	109.5
Zn1—K1—Bi1	39.26 (2)	K3—N4—H4A	109.5
K2—K1—Bi1	124.31 (6)	K3—N4—H4B	109.5
K2 ⁱⁱ —K1—Bi1	65.11 (4)	H4A—N4—H4B	109.5
N5 ^{vii} —K3—N4 ^{vii}	76.3 (4)	Zn1 ⁱⁱ —K1—Bi1	155.90 (7)
N4—K3—N4 ^{vii}	91.7 (6)	K1 ^{iv} —K1—Bi1	78.28 (6)
N5—K3—N3	76.8 (3)	K1 ⁱⁱ —K1—Bi1	118.26 (9)
N5 ^{vii} —K3—N3	114.4 (4)	Bi1 ^v —K1—Bi1	117.85 (6)
N4—K3—N3	71.9 (4)	N2 ^{vi} —K2—N1 ^{vi}	88.1 (2)
N4 ^{vii} —K3—N3	93.7 (4)	N2 ^{vi} —K2—K1 ^{vi}	53.47 (17)
N5—K3—N3 ^{vii}	114.4 (4)	N1 ^{vi} —K2—K1 ^{vi}	51.07 (18)
N5 ^{vii} —K3—N3 ^{vii}	76.8 (3)	N2 ^{vi} —K2—K1	126.53 (17)
N4—K3—N3 ^{vii}	93.8 (4)	N1 ^{vi} —K2—K1	128.93 (18)
N4 ^{vii} —K3—N3 ^{vii}	71.9 (4)	K1 ^{vi} —K2—K1	180.0
N3—K3—N3 ^{vii}	159.8 (6)	N2 ^{vi} —K2—K1 ^v	50.71 (16)
N5—K3—N6	66.9 (4)	N1 ^{vi} —K2—K1 ^v	53.12 (19)

K1 ^{vi} —K2—K1 ^v	62.592 (16)	K1 ^{iv} —Zn1—K1—N2 ⁱⁱ	162.6 (2)
K1—K2—K1 ^v	117.409 (16)	K2 ⁱⁱ —Zn1—K1—N2 ⁱⁱ	-34.77 (19)
N2 ^{vi} —K2—K1 ^{iv}	129.29 (16)	K2 ^{iv} —Zn1—K1—N2 ⁱⁱ	145.23 (19)
N1 ^{vi} —K2—K1 ^{iv}	126.88 (19)	K1 ⁱ —Bi1—K1—Zn1 ⁱⁱ	-123.11 (19)
K3—N4—H4C	109.5	K2 ⁱⁱ —Bi1—K1—Zn1 ⁱⁱ	-101.23 (17)
H4A—N4—H4C	109.5	Zn1—Bi1—K1—K1 ^{iv}	54.59 (6)
H4B—N4—H4C	109.5	K1 ⁱ —Bi1—K1—K1 ^{iv}	105.51 (5)
K3—N5—H5A	109.5	K2 ⁱⁱ —Bi1—K1—K1 ^{iv}	127.39 (8)
K3—N5—H5B	109.5	Zn1—Bi1—K1—K1 ⁱⁱ	-98.58 (10)
H5A—N5—H5B	109.5	K1 ⁱ —Bi1—K1—K1 ⁱⁱ	-47.67 (12)
K3—N5—H5C	109.5	K2 ⁱⁱ —Bi1—K1—K1 ⁱⁱ	-25.79 (8)
H5A—N5—H5C	109.5	Zn1—Bi1—K1—Bi1 ^v	170.69 (7)
H5B—N5—H5C	109.5	K1 ⁱ —Bi1—K1—Bi1 ^v	-138.39 (8)
K3—N6—H6A	109.5	K2 ⁱⁱ —Bi1—K1—Bi1 ^v	-116.51 (7)
K3—N6—H6B	109.5	N2 ⁱⁱ —K1—K2—N2 ^{vi}	-32.7 (4)
H6A—N6—H6B	109.5	N1 ⁱⁱ —K1—K2—N2 ^{vi}	-148.2 (3)
K3—N6—H6C	109.5	Zn1—K1—K2—N2 ^{vi}	120.3 (2)
H6A—N6—H6C	109.5	K2 ⁱⁱ —K1—K2—N2 ^{vi}	-161.4 (3)
H6B—N6—H6C	109.5	Zn1 ⁱⁱ —K1—K2—N2 ^{vi}	-77.1 (2)
K1 ⁱ —Bi1—Zn1—K1	-122.046 (12)	K1 ^{iv} —K1—K2—N2 ^{vi}	120.2 (2)
K2 ⁱⁱ —Bi1—Zn1—K1	-61.12 (4)	K1 ⁱⁱ —K1—K2—N2 ^{vi}	-93.7 (2)
K1 ⁱ —Bi1—Zn1—K1 ⁱⁱⁱ	57.954 (12)	Bi1 ^v —K1—K2—N2 ^{vi}	-33.1 (2)
K1—Bi1—Zn1—K1 ⁱⁱⁱ	180.0	Bi1—K1—K2—N2 ^{vi}	74.8 (2)
K2 ⁱⁱ —Bi1—Zn1—K1 ⁱⁱⁱ	118.88 (4)	N2 ⁱⁱ —K1—K2—N1 ^{vi}	90.3 (4)
K1—Bi1—Zn1—K1 ⁱ	122.046 (12)	Bi1 ⁱⁱⁱ —Zn1—K1—N1 ⁱⁱ	-43.7 (2)
K2 ⁱⁱ —Bi1—Zn1—K1 ⁱ	60.93 (4)	Bi1—Zn1—K1—N1 ⁱⁱ	136.3 (2)
K1 ⁱ —Bi1—Zn1—K1 ^{iv}	180.0	K1 ⁱ —Zn1—K1—N1 ⁱⁱ	67.5 (2)
K1—Bi1—Zn1—K1 ^{iv}	-57.954 (12)	K1 ^{iv} —Zn1—K1—N1 ⁱⁱ	-112.5 (2)
K2 ⁱⁱ —Bi1—Zn1—K1 ^{iv}	-119.07 (4)	K2 ⁱⁱ —Zn1—K1—N1 ⁱⁱ	50.1 (2)
K1 ⁱ —Bi1—Zn1—K2 ⁱⁱ	-60.93 (4)	K2 ^{iv} —Zn1—K1—N1 ⁱⁱ	-129.87 (19)
K1—Bi1—Zn1—K2 ⁱⁱ	61.12 (4)	Bi1 ⁱⁱⁱ —Zn1—K1—K2	68.64 (6)
K1 ⁱ —Bi1—Zn1—K2 ^{iv}	119.07 (4)	Bi1—Zn1—K1—K2	-111.36 (6)
K1—Bi1—Zn1—K2 ^{iv}	-118.88 (4)	K1 ⁱ —Zn1—K1—K2	179.91 (2)
K2 ⁱⁱ —Bi1—Zn1—K2 ^{iv}	180.0	K1 ^{iv} —Zn1—K1—K2	-0.09 (2)
Bi1 ⁱⁱⁱ —Zn1—K1—N2 ⁱⁱ	-128.64 (19)	K2 ⁱⁱ —Zn1—K1—K2	162.50 (8)
Bi1—Zn1—K1—N2 ⁱⁱ	51.36 (19)	K2 ^{iv} —Zn1—K1—K2	-17.50 (8)
K1 ⁱ —Zn1—K1—N2 ⁱⁱ	-17.4 (2)	Bi1 ⁱⁱⁱ —Zn1—K1—K2 ⁱⁱ	-93.87 (2)
Bi1—Zn1—K1—K2 ⁱⁱ	86.13 (2)	K1 ⁱ —Zn1—K1—K2 ⁱⁱ	17.40 (8)

K1 ^{iv} —Zn1—K1—K2 ⁱⁱ	-162.60 (8)	Bi1 ^v —K1—K2—K1 ^v	26.66 (7)
K2 ^{iv} —Zn1—K1—K2 ⁱⁱ	180.0	Bi1—K1—K2—K1 ^v	134.57 (3)
Bi1 ⁱⁱⁱ —Zn1—K1—Zn1 ⁱⁱ	-9.2 (3)	N2 ⁱⁱ —K1—K2—K1 ^{iv}	-152.9 (3)
Bi1—Zn1—K1—Zn1 ⁱⁱ	170.8 (3)	N1 ⁱⁱ —K1—K2—K1 ^{iv}	91.5 (2)
K1 ⁱ —Zn1—K1—Zn1 ⁱⁱ	102.1 (3)	Zn1—K1—K2—K1 ^{iv}	0.09 (2)
K1 ^{iv} —Zn1—K1—Zn1 ⁱⁱ	-77.9 (3)	K2 ⁱⁱ —K1—K2—K1 ^{iv}	78.3 (3)
K2 ⁱⁱ —Zn1—K1—Zn1 ⁱⁱ	84.7 (3)	Zn1 ⁱⁱ —K1—K2—K1 ^{iv}	162.61 (8)
K2 ^{iv} —Zn1—K1—Zn1 ⁱⁱ	-95.3 (3)	K1 ⁱⁱ —K1—K2—K1 ^{iv}	146.02 (15)
Bi1 ⁱⁱⁱ —Zn1—K1—K1 ^{iv}	68.73 (6)	Bi1 ^v —K1—K2—K1 ^{iv}	-153.34 (7)
Bi1—Zn1—K1—K1 ^{iv}	-111.27 (6)	Bi1—K1—K2—K1 ^{iv}	-45.43 (3)
K1 ⁱ —Zn1—K1—K1 ^{iv}	180.0	N2 ⁱⁱ —K1—K2—Zn1 ⁱⁱ	44.4 (3)
K2 ⁱⁱ —Zn1—K1—K1 ^{iv}	162.60 (8)	N1 ⁱⁱ —K1—K2—Zn1 ⁱⁱ	-71.08 (19)
K2 ^{iv} —Zn1—K1—K1 ^{iv}	-17.40 (8)	Zn1—K1—K2—Zn1 ⁱⁱ	-162.52 (8)
Bi1 ⁱⁱⁱ —Zn1—K1—K1 ⁱⁱ	-77.20 (9)	K2 ⁱⁱ —K1—K2—Zn1 ⁱⁱ	-84.3 (2)
Bi1—Zn1—K1—K1 ⁱⁱ	102.80 (9)	K1 ^{iv} —K1—K2—Zn1 ⁱⁱ	-162.61 (8)
K1 ⁱ —Zn1—K1—K1 ⁱⁱ	34.07 (14)	K1 ⁱⁱ —K1—K2—Zn1 ⁱⁱ	-16.59 (7)
K1 ^{iv} —Zn1—K1—K1 ⁱⁱ	-145.93 (14)	Bi1 ^v —K1—K2—Zn1 ⁱⁱ	44.058 (16)
K2 ⁱⁱ —Zn1—K1—K1 ⁱⁱ	16.67 (7)	Bi1—K1—K2—Zn1 ⁱⁱ	151.96 (8)
K2 ^{iv} —Zn1—K1—K1 ⁱⁱ	-163.33 (7)	N2 ⁱⁱ —K1—K2—Zn1 ^{iv}	-135.6 (3)
Bi1 ⁱⁱⁱ —Zn1—K1—Bi1 ^v	159.38 (16)	N1 ⁱⁱ —K1—K2—Zn1 ^{iv}	108.92 (19)
N1 ⁱⁱ —K1—K2—N1 ^{vi}	-25.2 (3)	K2 ⁱⁱ —Zn1—K1—Bi1 ^v	-106.76 (17)
Zn1—K1—K2—N1 ^{vi}	-116.7 (2)	K2 ^{iv} —Zn1—K1—Bi1 ^v	73.24 (17)
K2 ⁱⁱ —K1—K2—N1 ^{vi}	-38.4 (4)	Bi1 ⁱⁱⁱ —Zn1—K1—Bi1	180.0
Zn1 ⁱⁱ —K1—K2—N1 ^{vi}	45.9 (2)	K1 ⁱ —Zn1—K1—Bi1	-68.73 (6)
K1 ^{iv} —K1—K2—N1 ^{vi}	-116.8 (2)	K1 ^{iv} —Zn1—K1—Bi1	111.27 (6)
K1 ⁱⁱ —K1—K2—N1 ^{vi}	29.3 (3)	K2 ⁱⁱ —Zn1—K1—Bi1	-86.13 (2)
Bi1 ^v —K1—K2—N1 ^{vi}	89.9 (2)	K2 ^{iv} —Zn1—K1—Bi1	93.87 (2)
Bi1—K1—K2—N1 ^{vi}	-162.2 (2)	Zn1—Bi1—K1—N2 ⁱⁱ	-126.8 (2)
N2 ⁱⁱ —K1—K2—K1 ^v	27.1 (3)	K1 ⁱ —Bi1—K1—N2 ⁱⁱ	-75.9 (2)
N1 ⁱⁱ —K1—K2—K1 ^v	-88.5 (2)	K2 ⁱⁱ —Bi1—K1—N2 ⁱⁱ	-54.0 (2)
Zn1—K1—K2—K1 ^v	-179.91 (2)	Zn1—Bi1—K1—N1 ⁱⁱ	-45.93 (19)
K2 ⁱⁱ —K1—K2—K1 ^v	-101.7 (3)	K1 ⁱ —Bi1—K1—N1 ⁱⁱ	4.99 (19)
Zn1 ⁱⁱ —K1—K2—K1 ^v	-17.39 (8)	K2 ⁱⁱ —Bi1—K1—N1 ⁱⁱ	26.87 (18)
K1 ^{iv} —K1—K2—K1 ^v	180.0	K1 ⁱ —Bi1—K1—Zn1	50.92 (2)
K1 ⁱⁱ —K1—K2—K1 ^v	-33.98 (15)	K2 ⁱⁱ —Bi1—K1—Zn1	72.80 (3)
Bi1—Zn1—K1—Bi1 ^v	-20.62 (16)	Zn1—Bi1—K1—K2	93.06 (7)
K1 ⁱ —Zn1—K1—Bi1 ^v	-89.35 (16)	K1 ⁱ —Bi1—K1—K2	143.97 (6)
K1 ^{iv} —Zn1—K1—Bi1 ^v	90.65 (16)	K2 ⁱⁱ —Bi1—K1—K2	165.85 (9)

Zn1—Bi1—K1—K2 ⁱⁱ	-72.80 (3)	Zn1 ⁱⁱ —K1—K2—Bi1 ^v	-44.058 (16)
K1 ⁱ —Bi1—K1—K2 ⁱⁱ	-21.88 (4)	K1 ^{iv} —K1—K2—Bi1 ^v	153.34 (7)
Zn1—Bi1—K1—Zn1 ⁱⁱ	-174.03 (18)	K1 ⁱⁱ —K1—K2—Bi1 ^v	-60.65 (8)
Zn1—K1—K2—Zn1 ^{iv}	17.48 (8)	Bi1—K1—K2—Bi1 ^v	107.91 (7)
K2 ⁱⁱ —K1—K2—Zn1 ^{iv}	95.7 (2)	N2 ⁱⁱ —K1—K2—Bi1 ^{iv}	-179.6 (3)
Zn1 ⁱⁱ —K1—K2—Zn1 ^{iv}	180.0	N1 ⁱⁱ —K1—K2—Bi1 ^{iv}	64.9 (2)
K1 ^{iv} —K1—K2—Zn1 ^{iv}	17.39 (8)	Zn1—K1—K2—Bi1 ^{iv}	-26.57 (8)
K1 ⁱⁱ —K1—K2—Zn1 ^{iv}	163.41 (7)	K2 ⁱⁱ —K1—K2—Bi1 ^{iv}	51.7 (3)
Bi1 ^v —K1—K2—Zn1 ^{iv}	-135.942 (16)	Zn1 ⁱⁱ —K1—K2—Bi1 ^{iv}	135.942 (16)
Bi1—K1—K2—Zn1 ^{iv}	-28.04 (8)	K1 ^{iv} —K1—K2—Bi1 ^{iv}	-26.66 (7)
N2 ⁱⁱ —K1—K2—Bi1 ^v	0.4 (3)	K1 ⁱⁱ —K1—K2—Bi1 ^{iv}	119.35 (8)
N1 ⁱⁱ —K1—K2—Bi1 ^v	-115.1 (2)	Bi1 ^v —K1—K2—Bi1 ^{iv}	180.0
Zn1—K1—K2—Bi1 ^v	153.43 (8)	Bi1—K1—K2—Bi1 ^{iv}	-72.09 (7)
K2 ⁱⁱ —K1—K2—Bi1 ^v	-128.3 (3)		

Symmetry codes: (i) $x, -y+1, z+1/2$; (ii) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; (iii) $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$; (iv) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; (v) $x, -y+1, z-1/2$; (vi) $-x+1/2, -y+1/2, -z$; (vii) $-x, y, -z+1/2$.

Tabelle 12.7.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 17. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat hierbei die Form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11}+...+2hka^*b^*U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Bi1	0.0613(3)	0.0474(3)	0.0348(2)	0.0030(2)	0.01089(18)	0.00062(18)
Zn1	0.0645(11)	0.0311(8)	0.0220(7)	0.0083(7)	0.0107(7)	0.0013(6)
K1	0.0438(13)	0.0248(11)	0.0553(14)	0.0005(9)	0.0050(10)	0.0095(9)
K2	0.145(5)	0.067(3)	0.043(2)	0.040(3)	0.023(3)	0.0057(19)
K3	0.076(4)	0.143(7)	0.251(11)	0.000	0.038(5)	0.000
N1	0.044(5)	0.036(5)	0.071(7)	-0.007(4)	-0.006(5)	-0.013(4)
N2	0.035(5)	0.040(5)	0.066(6)	-0.006(4)	0.020(4)	-0.004(4)
N3	0.082(8)	0.124(11)	0.047(6)	0.036(8)	0.012(6)	-0.008(6)
N4	0.067(8)	0.094(11)	0.203(17)	-0.004(7)	0.007(9)	0.074(11)
N5	0.07 (8)	0.113(11)	0.064(7)	-0.001(7)	0.016(6)	-0.007(7)
N6	0.040(8)	0.27(3)	0.24(3)	-0.019(12)	-0.016(11)	0.01(2)

10. Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

11. Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

„Vergleichende Reaktivitätsstudien an analog substituierten Zinkverbindungen

in den Oxidationsstufen +I und+II“

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe, und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Essen, den 06.10.2014